UNTERSUCHUNGEN UEBER ZIRKONOXYD UND SEINE VERWENDUNG.

RICHARD LEHMANN.

Untersuchungen

über

Zirkonoxyd und seine Verwendung.

Von der K. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
Doktors der technischen Wissenschaften
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von
Diplom-Ingenieur **Richard Lehmann**
aus **Ebenhausen b. J.** (Obb.)

[illegible]

Referent:
Prof. Dr. W. Muthmann.

Korreferent:
Prof. Dr. G. Schultz.

Tag der mündlichen Prüfung: 24. Juli 1908.

München.
Buchdruckerei J. Fuller, Weinstrasse 3.
1908.

Meinen lieben Eltern

in dankbarer Verehrung gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im anorganisch-chemischen Laboratorium der K. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. W. Muthmann danke ich auch an dieser Stelle bestens für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse. Dauernden Dank schulde ich Herrn Dr. Ludwig Weiss, auf dessen Anregung und unter dessen entgegenkommender Leitung und bereitwilliger Unterstützung die vorliegenden Untersuchungen ausgeführt wurden.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555409_0031

I. Allgemeines.

1. Vorkommen des Zirkons. In der Natur findet sich bekanntlich das Zirkon — immer in Form von Verbindungen — verhältnismässig weit verbreitet, doch fast nirgends in bedeutenden Mengen. Eine grosse Anzahl von Mineralien enthalten Zirkonoxyd in wechselnden Beträgen als akzessorischen Bestandteil, wie der Hjörtdahlit, Katapleït und Laaverit bis über 30 %, der Wöhlerit und Rosenbuschit mit etwa 20 %; in anderen wie dem Eudyalit, dem Eukolit, dem Mosandrit, Johnstrupit, Tschewkinit und weiteren, die sämtliche wie die vorgenannten in die Gruppe der in Salzsäure löslichen Silikate gehören und in denen das Zirkonoxyd vor allem neben den Oxyden der seltenen Erden vorkommt, findet es sich in Mengen von 15 bis herunter zu etwa $1^1/_2$ %. In grösseren Mengen findet sich das Zirkonoxyd in Verbindung mit Kieselsäure nur in Form des quadratischen Zirkons (Zirkonorthosilikat $Zr\,Si\,O_4$), gewöhnlich gemeinsam mit anderen seltenen Mineralien in den Syeniten Südnorwegens, im Ural, in den Edelsteinseifen Ceylons und an verschiedenen Orten Südamerikas und Kanadas. Es ist nun auffallend, dass der natürliche Zirkon als richtiges Orthosilikat (seine Zusammensetzung ist für ein Silikat überraschend konstant) eine isomorphe Reihe bildet mit dem Rutil ($Ti\,O_2$) und dem Zinnstein ($Sn\,O_2$) und es war zu erwarten, dass auch das Zirkon analog dem chemisch sehr ähnlichen Titan sich in der Natur als reines Oxyd vorfinden werde und dass, falls es krystallisiert vorkommt, Isomorphie herrschen werde mit dem Rutil und dem Zinnstein. Tatsächlich wurde es im Jahre 1892 von E. Hussak [1])

[1]) E. Hussak: Jahrb. f. Mineralogie und Geol. 1892/1 S. 89 und 1892/2 S. 141/146; Tschermak's Min. und Petrog. Mitt. Wien 1894, 14 S. 395/414.

im Staate Sao Paulo (Südbrasilien) als Bestandteil der Pyroxenitsande von Jacupiranga und zu gleicher Zeit von L. Fletscher[1]) auf Ceylon in den Edelsteinsanden von Rakwana gefunden und nach Vorschlag Fletscher's »Baddeleyit« genannt, nachdem Hussak den Namen »Brasilit« wieder hatte fallen lassen. Ueberraschenderweise kristallisiert nun das natürliche Zirkonoxyd, sowohl das brasilianische, als auch das von Ceylon, nicht quadratisch wie Rutil und Zinnstein, sondern monoklin im Gegensatz zu Zirkonoxyd, das auf künstlichem Wege zur Krystallisation gebracht wurde. Dies kann geschehen nach Nordenskjöld[2]), der Zirkonoxyd als quadratische Kristalle erhielt beim Zusammenschmelzen von Zirkonoxyd mit Borax bei der Hitze des Porzellanofens, sodass sich ein Teil des Lösungsmittels wieder verflüchtigt; das spezifische Gewicht dieser Kristalle war 5,742 bei 15°. Oder aber nach Troost und Ouvrard[3]), die Zirkonmetall, Zirkonchlorid oder Zirkonphosphat und Kaliumphosphat zusammenschmolzen und nach dem Steigern der Temperatur bis zur Verflüchtigung der Phosphorsäure und des Alkalis das Zirkonoxyd in Form quadratischer Prismen mit aufgesetzten Pyramiden erhielten, welche isomorph sind mit Rutil und Zinnstein, das Licht polarisieren und ein spezifisches Gewicht von 5,7625 bei 17° zeigen. Nach Levy und Bourgeois soll das künstlich kristallisierte Zirkonoxyd dimorph sein und zwar quadratisch und hexagonal.

Die eingehende Untersuchung der gefundenen Baddeleyite ergab, dass dieselben fast nur aus Zirkonoxyd bestehen; eine quantitative Zirkonbestimmung in dem von E. Hussak gefundenen Kristallen ergab nach C. W. Blomstrand 96,52 % ZrO_2 neben geringen Mengen Kieselsäure (0,70 %) Tonerde, Eisenoxyd, Calciumoxyd und Alkali. Während aber auf Ceylon der Zirkonoxydfund auf ein ein-

---

[1]) L. Fletscher: Nature, London 46 S. 420; Min. Mag. and Journ. of the Min. Soc. London 1899/10 S. 148/160.

[2]) Pogg. Ann. 114 S. 612 und Jahresber. 1861 S. 200.

[3]) Compt. rend. 102 S. 1422.

ziges Kristallbruchstück bis heute beschränkt blieb, finden sich in Brasilien grössere Mengen des Baddeleyits ebenfalls in Form kleiner Kristallbruchstücke von tafeligem Habitus. Ausserdem hat E. Hussak[1]) in den Nephelinsyeniten von Caldas (Staat Minas Geraës, Südbrasilien) noch beträchtliche Mengen von faserigem und feinkörnigem natürlichem Zirkonoxyd gefunden, das ebenfalls fast ausschliesslich aus ZrO_2 besteht, sich aber in den mikrokristallinischen Formen, die viel an die Glaskopfstruktur erinnern, mit Zirkonsilikat vermengt und so stellenweise direkte Uebergänge zum Silikat bildet. Daher auch die schwankenden spezifischen Gewichte, die von 4,90 bis 5,40 variieren und direkt einen Schluss auf den Gehalt an reinem ZrO_2 zulassen, indem die schwereren einen höheren Gehalt hievon aufweisen, der manchmal bis zu 97 % steigt. Diese Annahme wird auch durch die mikroskopische Untersuchung bestätigt, welche in den spezifisch leichteren die Anwesenheit grösserer Mengen mikroskopisch kleiner Zirkonkristalle feststellte. In Dünnschliffen parallel zur Faserung zeigen diese »Zirkonfavas«, wie sie G. T. Prior nennt, lebhaften Pleochroismus, in solchen normal zur Faserung dagegen keinen Pleochroismus, dafür aber eine dunkelbraune Färbung, rechtwinkelige Spaltrisse und im convergent — polarisierten Licht ein fixes Achsenkreuz mit stark negativer Doppelbrechung. Es ergibt sich daraus mit vieler Wahrscheinlichkeit, dass die Zirkonfavas quadratisch, also mikrokristallinisch isomorph mit Rutil und Zinnstein sind.

Hussak hält dafür, dass diese Baddeleylit-»Glasköpfe« nicht aus Zirkonsilikat entstanden sind und er hat nachweisen können, dass in der Nähe des Zirkonoxyds sich Nephelinsyenite mit einem grossen Gehalt an etwa 1 cm grossen Eudyalitkristallen finden, die ja weit leichter zersetzlich sind als das Zirkonsilikat. Eingehende chemische Untersuchungen über diese Zirkonfavas stammen von

[1]) Tschermak's Mineral. und petrogr. Mitteilgn. 1894 18 S. 339/341.

J. Reitinger[1]), der die Zusammensetzung verschiedener Proben angibt z. B. wie folgt:

Zirkonfavas.

	hellbraun	schiefergrau
spez. Gewicht	4,85	5,24
$Zr O_2$ . .	81,64 %	93,18 %
$Fe_2 O_3$ . .	1,10 „	2,76 „
$Al_2 O_3$.	0,90 „	0,64 „
$Ti O_2$ . .	0,51 „	0,61 „
$Si O_2$ . .	15,35 „	1,94 „
$H_2 O$ . . .	0,63 „	0,47 „
Summe	100,13 %	99,60 %

In den letzten Jahren fand Hussak Zirkonoxyd auch dicht als Gangausfüllung im Augitsyenit aus der Gegend von Caldas. Vor zwei Jahren wurde das Zirkonoxyd in verhältnismässig grossen Mengen direkt anstehend nahe den genannten Fundorten entdeckt und wird seitdem zu relativ billigem Preis in den Handel gebracht. Während bisher als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Zirkonmetall, von reinem Zirkonoxyd und den übrigen Zirkonverbindungen fast ausschliesslich der Zirkon $Zr Si O_4$ in Betracht kam, sind der Verwendung von Zirkon und seinen Verbindungen durch dieses Vorkommen neue Gebiete eröffnet und zwar wegen der grossen Mengen, die zur Verfügung stehen und wegen der viel einfacheren Verarbeitung des Minerals und der damit zusammenhängenden Preiserniedrigung. Auch zu meinen Untersuchungen diente als Ausgangsmaterial ausschliesslich die brasilianische Zirkonerde, von der grosse Mengen durch den Besitzer der Zirkonoxydlager, Herrn E. Rietz in Sao Paulo liebenswürdigst zur Verfügung gestellt wurden.

2. Eigenschaften des Zirkonoxyds. Die im mineralischen Zirkon an Kieselsäure gebundene »Erde« finden

[1]) Dissertation, München 1902; Groth's Zeitschr. f. Kryst. 38 S. 550/79.

wir in der Literatur unter verschiedenen Namen. Svanberg[1]) (Untersuchungen der Zirkone von Frederikswärn) nennt sie »Norerde«, die später als Zirkonoxyd durch Berlin[2]) und Hermann[3]) erkannt wurde. Ihnen und Marignac[4]) gelang es, die Gleichheit der von Sjögren[5]) im norwegischen Katapleit gefundenen Erde mit Zirkonoxyd nachzuweisen. Auch die aus Jargonen von Ceylon isolierte Jargonerde von H. C. Sorby[6]) wurde später von Knop[7]) und Hannay[8]) mit dem Zirkonoxyd identifiziert, nachdem auch Sorby[9]) erkannt hatte, dass die auffallenden Absorptionsspektren von Verunreinigung durch Uran herrührten.

Das Zirkonoxyd ist ein weisses, sehr hartes Pulver, mit welchem man leicht Glas ritzen kann. Die Angaben über sein spezifisches Gewicht sind sehr schwankend. Die älteste stammt von

Berzelius:	4,30
Berlin	4,90
Sjögren	5,50
Hermann	5,45

Letzterer erklärt ein Zirkonoxyd, dessen spezifisches Gewicht unter 5,45 liegt, als unrein. Diese Zahl scheint auch dem wirklichen Werte sehr nahe zu kommen. Das spezifische Gewicht des reinen Oxyds, wie es heute von der Allgemeinen Elektrizitäts-Gesellschaft Berlin bezogen werden kann und das ich zu meinen Schmelzversuchen (s. später) verwendete, hat nach Bestimmung im Muthmannschen Pyknometer ein spezifisches Gewicht von 5,482. Die spezifische Wärme des Zirkonoxyds ist nach Nilson und Pettersson[10]) gleich 0,1076, ist also verhältnismässig

[1]) Berz. Jahresber. 25 S. 149. Oefvers. Sv. Akad. Förh. 1845 S. 37.
[2]) Jahresber. 1853 S. 349. Journ. pr. Chemie 58. S. 145.
[3]) Jahresber. 1866 S. 191. Journ. pr. Chemie 97. S. 321.
[4]) Jahresber. 1860 S. 134. Ann. Chim. (3) 60. S. 257.
[5]) Jahresber. 1850 S. 738. 1853 S. 349. Pogg. Ann. Erg. Bd. III. S. 465. Journ. pr. Chemie 55. S. 298.
[6]) Jahresber. 1869. S. 261. Proc. R. Soc. 17. S. 511.
[7]) Ann. 159. S. 44.
[8]) Journ. of the Chem. Soc. (2) 11 S. 703.
[9]) Jahresber. 1869. S. 261. Proc. R. Soc. 18. S. 197.
[10]) Jahresber. 1880. S. 237. Ber. 1880. S. 1459 Compt. rend. 91 S. 232.

gross; schon Berzelius gibt die grosse Leuchtkraft des reinen Zirkondioxyds in der Glühhitze an, die in mannigfacher Form angewendet wurde, was um so leichter geschehen konnte, als der Schmelzpunkt des Oxyds sehr hoch liegt, also eine grosse Lichtausbeute möglich macht. Moissan und Lengfeld[1]) ist es gelungen, das Oxyd im elektrischen Ofen zum Schmelzen und Verdampfen zu bringen; sie geben das spezifische Gewicht des verdampften und darauf kondensierten Oxyds zu 5,10 an, Venable und Belden[2]) zu 5,489, Zahlen, die beide zu niedrig sein dürften, wie aus dem schon angegebenen hervorgeht und wie auch aus späteren Angaben der vorliegenden Arbeit zu ersehen ist. Von den physikalischen Eigenschaften dieses Zirkonoxyds hebt K. Angstrom[3]) noch den Diamagnetismus hervor.

Chemisch fällt das Zirkonoxyd besonders auf durch seine Unlöslichkeit in allen Säuren mit Ausnahme von Flusssäure, die es sehr leicht löst und von Schwefelsäure 2:1, die es in der Hitze langsam in $Zr(SO_4)_2$ verwandelt. Auch von Laugen, sogar von schmelzenden Alkalien und Alkalikarbonaten, sowie von Alkalisulfat und Bisulfat wird es nur äusserst schwer angegriffen. Lässt man auf ein Gemenge von Zirkonoxyd und Kohlepulver in der Glühhitze Chlorgas einwirken, so wird das Oxyd zersetzt unter Bildung von Zirkonchlorid $ZrCl_4$. An Stelle freier Flusssäure wirken auch die Fluoride der Alkalien und des Ammoniums, besonders die sauren Salze, in der Hitze rasch zersetzend auf das Zirkonoxyd ein.

Die in obigen Ausführungen angedeuteten vorzüglichen physikalischen und chemischen Eigenschaften des Zirkonoxyds lassen bei dem jetzigen billigen Preis des Minerals eine technische Verwendung überall da zu, wo man ein Material benötigt, das entweder hohen Temperaturen andauernd Stand hält oder chemischen Einflüssen schwer zu-

[1]) Compt. rend. 122. S. 651.

[2]) Americ Soc. 20 S. 273. Chem. Centr. Bl. 98, I. S. 1095.

[3]) Jahresber. 1880. S. 338.

gänglich ist. Es schien mir deshalb eine eingehende Untersuchung des Zirkonoxyds, insbesondere die Ausarbeitung und Prüfung von Methoden zur Gewinnung von technisch brauchbarem oder chemisch reinem Zirkonoxyd sehr wünschenswert, besonders in Hinsicht auf den heute noch sehr hohen Preis des reinen Materials; 1 kg reines Zirkonoxyd kostete im Jahre 1907 noch M. 33.—, während das Kilogramm des Minerals heute auf ungefähr 80 Pfg. zu stehen kommt. Auch die technische Verwendbarkeit des Zirkonoxyds, die durch seine Eigenschaften bedingt ist, sollte dabei nach verschiedenen Seiten hin geprüft werden. Ausserdem war von Interesse, die Versuche zur Schmelzung des Zirkonoxyds weiter zu verfolgen und dabei, wenn möglich, die wichtigsten Eigenschaften des geschmolzenen Oxyds festzustellen.

Im Folgenden soll nun über die ausgeführten Untersuchungen eingehend berichtet werden.

II. Reinigung und Aufschliessung von Zirkonoxyd.

Als Ausgangsmaterial zur Gewinnung von Zirkonoxyd $Zr O_2$ diente bis vor Kurzem fast ausschliesslich der Zirkon, Zirkonorthosilikat $Zr Si O_4$ als das in den verhältnismässig grössten Mengen vorkommende Naturprodukt. Durch die Entdeckung der brasilianischen Zirkonerde haben sich die Verhältnisse, wie schon in der Einleitung angedeutet, wesentlich geändert, indem dadurch der Zirkon vollständig in den Hintergrund gedrängt ist. Das hat seinen Grund einmal in dem Vorkommen grösserer Mengen mineralischer Zirkonerde und dadurch bedingt im geringeren Preis des neuen Rohmaterials, zum andern aber in der bedeutend leichteren Verarbeitung des Minerals. Zur Gewinnung von reinem $Zr O_2$ müssen allerdings, wie wir sehen werden, im wesentlichen dieselben Methoden beibehalten werden, wie sie für die Verarbeitung des Silikats angewandt wurden, da ja auch in der Zirkonerde Eisen, Aluminium, Titan, vor allem aber Kieselsäure teilweise in gebundener Form als Verunreinigungen vorkommen. Zur Gewinnung von technischem Zirkonoxyd aber, wie es die Praxis für verschiedene Zwecke erfordert, im wesentlichen also zur Entfernung der Hauptmengen von Eisen und Aluminium gestalten sich die Methoden nunmehr weit einfacher als bisher.

1. Ausgangsmaterial: Zu meinen Reinigungs- und Aufschliessungsversuchen verwendete ich ausschliesslich brasilianische Zirkonerde, wie sie schon feinst gepulvert heute in den Handel kommt. Das Mineral ist in dieser Form von graugelber Farbe, welche beim Glühen in ein intensives Rotbraun, herrührend von Eisen, übergeht. Die Ermittelung des spezifischen Gewichtes des Minerals wurde

mit Hilfe des Muthmann'schen Pyknometers vorgenommen und hatte folgendes Ergebnis:

	I.	II.
Pyknometer leer	16,1953 gr.	16,1953 gr.
„ + ZrO_2 . .	18,5861 „	24,7398 „
Angewandtes ZrO_2 . . .	2,3908 „	8,5445 gr.
Pyknometer + ZrO_2 + H_2O	37,8960 „	42,7858 „
Vol. des Pyknometers . .	19,8035 cm^3	19,8035 cm^3
Temperatur	17° C.	18° C.
Daraus **spez. Gew.** berechnet auf den luftleeren Raum	5,007	4,932
Mittelwert:	4,9695.	

Die chemische Zusammensetzung des Minerals war folgende:

	Nach Angabe [1])	Analyse des Verfassers
ZrO_2 . . .	88,09 %	87,83 %
SiO_2 . . .	7,39 „ (Diff.-Best.)	7,04 „
TiO_2 . . .	0,74 „	0,85 „
Fe_2O_3 . .	3,78 „	3,69 „
Unbestimmtes	—	0,59 „

Der Gang der quantitativen Analyse, den ich dabei verfolgte, war folgender:

Im Platintiegel wurde Natrium-Bisulfat $NaHSO_4$ (Kaliumbisulfat empfiehlt sich nicht wegen der Schwerlöslichkeit des sich bildenden Kaliumzirkonsulfats) in der fünf- bis sechsfachen Menge des anzuwendenden Minerals bis zur Beendigung des Schäumens vor dem Gebläse eingeschmolzen, sodann das feinst pulverisierte Mineral in kleinen Portionen eingetragen und eine halbe Stunde im Fluss gehalten. Die Schmelze wird mit viel Wasser aufgenommen, filtriert und der verbleibende Rückstand nach dem Veraschen des Filters nochmals aufgeschlossen; der beim

[1]) Gilberts Laboratorium, Hamburg.

zweiten Schmelzen gewöhnlich nach dem Aufnehmen mit Wasser noch verbleibende schön weisse Rückstand wird nach dem Verglühen direkt als ZrO_2 in Rechnung gesetzt.

Aus den vereinigten Lösungen wird dann mit Schwefelwasserstoff das in die Schmelze gegangene Platin gefällt und aus dem Filtrat durch zweimaliges Abdampfen auf dem Wasserbad und Trocknen bei 105° die Kieselsäure abgeschieden; man nimmt zu diesem Zwecke mit heissem Wasser und wenig Salzsäure auf und wäscht gut mit heissem Wasser aus, weil sonst leicht Natriumzirkonsulfat zurückbleibt. Nach dem Glühen wird die Kieselsäure im Bleitopf mit Flussäure in bekannter Weise rektifiziert, der Rückstand dann stark geglüht und schliesslich mit wenig Ammonkarbonat abgeraucht, um evtl. gebildetes Zirkonoxydfluorid $ZrOF_2$ in Oxyd überzuführen. Die von SiO_2 befreite Lösung wird mit Ammoniak neutralisiert, mit so viel Ammoniumoxalat und -tartrat versetzt, dass keine Trübung mehr bleibt. Dann wird in der Siedehitze Schwefelammonium zugesetzt und längere Zeit gekocht, um das Trübdurchgehen des äusserst feinpulverigen Schwefeleisens zu verhindern; mit Vorteil wendet man dabei zum Filtrieren Barytfilter an. Aus dem mit wenig Aluminiumhydroxyd verunreinigten Schwefeleisen wird dann Eisen und Aluminium als Oxyd in bekannter Weise ermittelt.

Das Filtrat der Schwefelammonfällung wird zur Trockne verdampft und nach dem Veraschen neuerdings mit Natriumbisulfat aufgeschlossen. In die erhaltene wässerige Lösung wird nach Zusatz von reinem 3prozentigen Wasserstoffsuperoxyd langsam [1]) Natronlauge eingetropft, bis eben ein Niederschlag von $Zr(OH)_6$ und $Zr(OH)_4$ entsteht; Titan bleibt dabei als TiO_3 in Lösung. Erst nach dem vollständigen Abkühlen der Flüssigkeit wird dann Natronlauge bis zur Vollendung der Fällung hinzugegeben, kalt filtriert, mit verdünnter Natronlauge und H_2O_2-haltigem Wasser gut ausgewaschen und der Niederschlag in Salzsäure gelöst. Das Filter ist für sich zu veraschen, da immer etwas Zirkon

[1]) Classen, Ber. 21, S. 370 (1888).

daran hängen bleibt. In der Lösung wird Zirkon wie bekannt mit Ammoniak gefällt und dann als $Zr\,O_2$ bestimmt. Das im Filtrat der Zirkonfällung enthaltene $H_2\,O_2$ wird durch Schwefelsäure in der Hitze zerstört bezw. weggekocht wobei man vorteilhaft ein grosses Becherglas anwendet, um bei dem auftretenden starken Schäumen Verluste zu vermeiden; schliesslich wird dann das Titan mit Ammoniak als $Ti\,(OH)_4$ gefällt und als $Ti\,O_2$ bestimmt.

Dieser zwar sehr umständliche Gang der Analyse war nicht zu vermeiden, wenn die Analyse auch in Bezug auf Kieselsäure und Eisenoxyd richtige Resultate ergeben sollte, was bei der Anwendung von Ammonfluorid oder Kaliumbifluorid zur Aufschliessung sicher für Kieselsäure und höchst wahrscheinlich auch für Eisen und Titan nicht der Fall ist.

2. Reinigungsmethoden: Wenn von dem zu erhaltenden Zirkonoxyd nicht chemische Reinheit verlangt wird, wenn insbesondere Kieselsäure und Titan gar nicht, Eisen nur in grösseren Mengen hinderlich ist, wie das sicherlich bei mancher technischen Verwendung des Zirkonoxyds zutrifft, so kann man eine Aufschliessung des Minerals umgehen und durch einfache Operationen, die das $Zr\,O_2$ selbst unverändert lassen, die Verunreinigungen entfernen.

a) Am einfachsten geschieht dies durch Kochen mit Salzsäure, die schon in der Kälte einen ziemlichen Teil des Eisens aus dem Mineral herauslöst. Wie weit die Reinigung beim Kochen mit Salzsäure geht, zeigen folgende Zahlen:

5,9144 gr. der Zirkonerde wurden mit ca. 100 cm^3 reiner konzentrierter Salzsäure eine Stunde lang gekocht, die stark gelb gefärbte Lösung abfiltriert und darin die Menge der gelösten Stoffe durch Fällung mit Ammoniak bestimmt.

$$Fe_2\,O_3 + (Al_2\,O_3) + Si\,O_2 + (Ti\,O_2) \qquad 4{,}39\ \%$$

Dann wurde die Säure erneuert und wieder 1 Stunde gekocht; dabei waren in Lösung gegangen: 0,26 %.

2. Wiederholung . . . . . 0,15 %
Der Rückstand wurde geglüht und dann nochmals eine Stunde lang mit konzentrierter H Cl ausgekocht; dabei gingen noch in Lösung . . . . . 0,33 „

Insgesamt hatten sich also gelöst . . . . . 5,13 %

das ist mehr als die Hälfte der gesamten Verunreinigungen des Minerals, in der Hauptmenge wohl das Eisen, wobei nicht zu vergessen ist, dass von der Kieselsäure etwa die Hälfte chemisch gebunden als Zirkonsilikat vorliegt, während die andere Hälfte durch Säuren in Lösung gebracht werden kann.

b) Fast genau so liegen die Verhältnisse bei Anwendung von englischer Schwefelsäure, die ich im Gegensatz zu der manchmal empfohlenen Schwefelsäure 2 : 1 als vorteilhafter fand, da letztere auch das Zirkonoxyd in beträchtlichem Masse angreift, ohne andererseits eine vollständige Aufschliessung des Minerals zu ermöglichen. Am besten verwendet man die Schwefelsäure in der Form, dass man damit die Zirkonerde zu einem mageren Brei anrührt und dann langsam bis zur beginnenden Verflüchtigung der Säure erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit Wasser verdünnt, filtriert und der Rückstand geglüht, um geringe Mengen von etwa gebildetem Zirkonsulfat zu zerstören.

Das so erhaltene Zirkonoxyd ist hell-chamois gefärbt und hat noch einen Eisengehalt schwankend von 1,4 bis 1,7 %. Es ist in dieser Form jedenfalls für den einen oder anderen Zweck ohne weitere Reinigung verwendbar.

c) Gleich weit geht der Eisengehalt des Minerals zurück bei Verwendung von Teeröl. Dies geschieht am besten so, dass man die Zirkonerde mit dem Teeröl zu einem dicken Brei anrührt, in einen Chamottetiegel einfüllt und diesen dann, mit einem Deckel verschlossen und ganz in Coaks eingebaut, im Windofen etwa zwei Stunden lang erhitzt. Die Masse wird dabei grauschwarz und entwickelt nach dem Erkalten beim Behandeln mit Salzsäure ziemlich lebhaft Wasserstoff, weil das beim Erhitzen reduzierte Eisen

in Lösung geht. Nach dem Filtrieren wird der überschüssige Kohlenstoff weggebrannt; es kommt dabei manchmal vor, dass dann immer noch Missfärbungen bleiben. Diese sind, wie ich mehrmals feststellen konnte, auf Verunreinigungen im Teer zurückzuführen und lassen sich auch durch Verglühen mit Ammonnitrat nicht entfernen. Eine quantitative Eisenbestimmung in dem so gereinigten ZrO_2 hatte folgendes Ergebnis:

Angewandt 0,9104 gr.
Gefunden 0,0156 gr. $Fe_2O_3 = 1{,}71\ \%$

Sie wurde ebenso wie alle übrigen Eisenbestimmungen ausgeführt wie folgt:

Man schliesst im Platintiegel etwa mit der vierfachen Menge Bifluorid KHF_2 auf, raucht dann mit konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbad und schliesslich auf dem Sandbad ab, nimmt mit Wasser auf, fällt das Platin, filtriert, verjagt den Schwefelwasserstoff und neutralisiert mit Ammoniak. Hierauf wird Oxal- und Weinsäure im Ueberschuss zugesetzt, dann die Lösung ammoniakalisch gemacht und heiss Schwefelwasserstoff eingeleitet. Aus dem gebildeten FeS wird sodann das Eisen als Fe_2O_3 über $Fe(OH)_3$ bestimmt.

d) Eingehende Versuche mit einer anderen Methode, bei der wie bisher, ein Aufschliessen der Zirkonerde umgangen werden kann, den Eisengehalt des Minerals zu erniedrigen, gründen sich auf ein dem Leblanc'schen Sodaprozess ähnliches Verfahren, das im hiesigen Laboratorium auch schon von Weiss und Martin[1]) zur Aufschliessung von Wolframit mit Erfolg angewendet wurde. Die Zirkonerde wird, mit wasserfreiem Natriumsulfat und Kohle gemischt, in einem gutziehenden Windofen zusammengeschmolzen bis zur Beendigung der Reaktion. Die so erhaltene grauschwarze Schmelze wird dann fein gepulvert und etwa drei Stunden lang mit Wasser gekocht. Dabei tritt ein auffallender Farbenumschlag in schwarz ein, es findet eine Umsetzung bezw. die Vollendung einer

[1]) Dissertation, München 1908.

durch den Schmelzprozess eingeleiteten Umsetzung unter Bildung von Schwefeleisen statt. Die Reaktionen, die sich bei dem ganzen Vorgang abspielen, lassen sich etwa in folgenden Gleichungen ausdrücken:

I. $4\ Na_2\ SO_4 + 8\ C = 4\ Na_2\ S + 8\ CO_2$
II. $2\ Fe_2O_3 + C = 4\ FeO + CO_2$
III. $4\ Fe\ O + 4\ Na_2\ S = 4\ Fe\ S + 4\ Na_2O$
IV. $4\ Na_2\ O + 4\ CO_2 = 4\ Na_2\ CO_3$
V. $Ti\ O_2 + Na_2\ CO_3 = Na_2\ Ti\ O_3 + CO_2$
VI. $Si\ O_2 + Na_2\ CO_3 = Na_2\ Si\ O_3 + CO_2$
VII. $Al_2\ O_3 + 3\ Na_2\ CO_3 = 2\ Al\ (O\ Na)_3 + 3\ CO_2$.

Man sieht also, dass Kieselsäure und Titan dabei in wasserlösliches Alkalisilikat bezw. -titanat übergehen und durch Ausziehen mit Wasser entfernt werden können, während Eisen und Aluminium als Sulfid bezw. Alkalialuminat vorhanden sind, die beide beim Behandeln mit Salzsäure in Lösung gehen. Es wird deshalb nach dem Auskochen mit Wasser abgenutscht, dann die Masse etwa eine Stunde lang mit verdünnter Salzsäure erhitzt, nach dem Abfiltrieren verbleibt eine durch überschüssige Kohle grauschwarze Masse, die nach dem Verglühen hellgelb gefärbt ist, was darauf hinweist, dass das Eisen nicht vollkommen entfernt ist.

Bei einem ersten Versuch, zu dem ich auf 100 gr. Zirkonerde 120 gr., wasserfreies Natriumsulfat und 35 gr. Kohle (berechnet auf einen Zirkon von ca. 35 % Eisengehalt) anwandte, stellte ich in einer Probe von 1,0426 gr. des gewonnenen eisenarmen Oxyds durch erneutes Ausziehen mit konzentrierter Salzsäure und Füllen des Filtrates mit Ammoniak fest, dass 0,0042 gr. Fe_2O_3 (+ wenig SiO_2) = 0,40 % noch in Lösung gegangen waren. Die quantitative Eisenbestimmung, die ja ausschliesslich von Interesse ist, ergab in dem mit konzentrierter Salzsäure ausgezogenen Produkt folgendes:

Angewandt 0,8683 gr.
Gefunden 0,0078 „ $Fe_2O_3 = 0{,}88\ \%$.

Der Eisengehalt der Zirkonerde war also durch den Schmelz-

prozess und darauffolgendes Ausziehen mit Wasser und Salzsäure gesunken auf

$$0{,}40 + 0{,}88 = 1{,}28\ \%.$$

Die schwere Schmelzbarkeit der Mischung von Zirkonoxyd und Sulfat und Kohle veranlasste mich, als neutrales Flussmittel Chlornatrium zuzusetzen. Tatsächlich tritt in diesem Falle eine viel vollkommenere Schmelzung ein, was zur Folge hat, dass die Reaktionen energischer verlaufen. Als zweckentsprechende Menge wurde in mehreren Versuchen der Zusatz von Kochsalz zur Zirkonerde im Verhältnis 1:3 ermittelt. Jedes Mehr an Kochsalz hat keinen weiteren Einfluss auf das Ergebnis der Versuche. So gelingt es, den Eisengehalt weiter zu erniedrigen, wie folfolgende Analyse zeigt:

Angewandt	0,6374 gr.	
Gefunden	0,0053 „	$Fe_2O_3 = 0{,}83\ \%$.

Nach den Erfahrungen beim Schmelzen mit Natriumsulfat und Kohle und andererseits bei den Aufschliessungsversuchen mit Natriumbisulfat, auf die ich bei Beschreibung des Analysenganges schon hingewiesen habe, schien ein geringer Zusatz von Natriumbisulfat zur Schmelze vorteilhaft. Den Einfluss des Bisulfats geben folgende Zahlen einer Versuchsreihe wieder:

Angewandtes Bisulfat auf 100 gr. Zirkonerde:

0 gr.	10 gr.	20 gr.	30 gr.
Eisengehalt des Produkts:			
1,03 %	0,81 %	0,63 %	0,59 %.

Es darf deshalb ein Zusatz von Bisulfat im Betrage von 20 % des angewandten Minerals oder einer entsprechenden Menge Schwefelsäure empfohlen werden. Die Verwendung von Bisulfat hat indess die unangenehme Folge, dass das Zirkonoxyd mit angeschlossen wird. Es ergeben sich dann, abgesehen von den Verlusten an ZrO_2, die ja gering sind, Unannehmlichkeiten beim Filtrieren, indem das gelatinöse Hydroxyd bezw. basische Sulfat oder Oxychlorid des Zirkons die Filterporen verstopft und so ein Filtrieren direkt unmöglich macht. Man kann dieser Schwierigkeit indess

dadurch begegnen, dass man den wässerigen Auszug wie den mit Salzsäure mehrmals dekantiert oder aber, indem man dem Wasser von Anfang an etwas Natronlauge zusetzt und ganz heiss filtriert. Beim Ausziehen mit Salzsäure verdrängt man vorteilhaft die Salzsäure durch mehrmaliges Dekantieren mit Wasser und filtriert dann unter Zusatz von wenig Natronlauge heiss. Dass bei solcher Verwendung von Natronlauge das Eisen wie sonst entfernt wird, zeigt folgende Analyse des so gereinigten Produktes:

Angewandt 0,7654 gr.
Gefunden 0,0046 „ $Fe_2O_3 = 0{,}59$ %.

Das nach diesem Verfahren gewonnene Produkt ist wohl ohne weiteres für alle technischen Zwecke brauchbar, bei denen ein Eisengehalt bis zu etwa 1 % ohne schädlichen Einfluss ist.

3. Aufschliessungsmethoden. Wenn es sich darum handelt, das Zirkonoxyd ganz rein zu bekommen, so lässt sich auch bei Anwendung von Zirkonerde ein Aufschliessungsprozess natürlich nicht vermeiden, wobei es zweckmässig ist, das rohe Material erst durch eine der vorangehenden Methoden von der Hauptmenge der Verunreinigungen zu trennen. Es kommen zur Aufschliessung im wesentlichen dieselben Methoden in Betracht, wie sie in der Literatur zahlreich zur Aufschliessung von Zirkon $ZrSiO_4$ angegeben sind. Sie lassen sich je nach der Art des Aufschliessungsmaterials in vier Gruppen teilen:

a) Anwendung von alkalischen Schmelzmitteln,
b) Anwendung von Fluoriden und Bifluoriden,
c) Anwendung von Bisulfaten und
d) Verwendung des elektrischen Stromes.

Ich habe vor allem die wichtigsten der unter a) und b) gehörigen Methoden nachgeprüft und zu erweitern gesucht und will darauf jeweils am Schlusse der Literaturangaben näher eingehen.

a) Alkalische Schmelzung. Klaproth [1]),

[1]) Beitr. zur chem. Kenntnis der Min.-Körper I. S. 203. (1789.)

Berzelius[1]), Berthier[2]), Dubois und Silveira[3]), sowie Nellis schlossen den Zirkon durch Schmelzen mit Aetzalkalien auf. Sie verwendeten 4,5 Teile Alkalihydroxyd auf 1 Teil Zirkon; Berzelius schmolz auch den Zirkon mit 3 Teilen Alkalikarbonat unter nachherigem Zusatz von Alkalihydroxyd bei dreiviertelstündigem Erhitzen bis nahe zur Weissglut im Platintiegel auf. Berthier gibt die Verwendung von 2,4 Teilen Bleioxyd oder von Marmor und Quarz (11,1 bezw. 3,3 Teile auf 1 Teil Zirkon) an, wobei das Eisen reduziert und als metallischer Regulus (!) abgesondert werden soll. Wöhler[4]) benützt zum Aufschluss auf 1 Zirkon 4 Teile Soda, denen Henneberg noch 0,5 Teile Salpeter zusetzt.

Zur Gewinnung des Zirkonoxyds wird dann die gepulverte Schmelze mit kaltem Wasser extrahiert, um die als Alkalisilikat vorhandene Kieselsäure zu entfernen. Der nach Wöhler, Gibbs u. a. immer noch SiO_2-haltige Rückstand wird dann mit Salzsäure versetzt, gelöst und nach dem Verdampfen und Aufnehmen mit salzsäurehaltigem Wasser von der Kieselsäure abfiltriert.[5]) Aus dieser Lösung wird das Zirkon durch einviertelstündiges Kochen eisenfrei als Oxychlorid $ZrOCl_2$ abgeschieden, welches nach dem Filtrieren durch einfaches Verglühen oder durch Versetzen mit Alkali in ZrO_2 verwandelt wird. Zur Trennung des Zirkons von Eisen schlägt Berzelius vor, das unreine Hydroxyd in überschüssiger Weinsäure zu lösen, mit Ammoniak zu neutralisieren und das Eisen dann mit Schwefelammon zu fällen. Dubois und Silveira (s. o.), sowie Wöhler digerieren den durch Ammoniak erzeugten Niederschlag mit Oxalsäure, um so das Eisen herauszulösen. Berthier sättigt die salzsaure Lösung des Niederschlags mit Schwefelwasserstoff, fällt dann mit Ammoniak und extrahiert aus dem Gemisch von Fe S und $Zr(OH)_4$ das Eisen mit schwefliger Säure. Wöhler übergiesst das durch Fällen mit Ammoniak erhaltene Gemisch von $Fe(OH)_3$ und $Zr(OH)_4$ mit Schwefel-

[1]) Pogg. Ann. 4. S. 117.
[2]) Ann. 5. S. 246. J. 1833.
[3]) Jahresber. 1870, S. 328. Zeitschr. f. Chemie 1870. S. 296.
[4]) Jahresber. 1849. S. 268.
[5]) Dubois und Silveira, Ann. chim. 14. S. 111.

ammon, dekantiert nach einiger Zeit und extrahiert dann mit schwefliger Säure, wobei das Zirkonhydroxyd farblos zurückbleiben soll.

Zur Gewinnung grosser Mengen von ZrO_2 schmilzt Hermann[1]) in einem Kohletiegel, der in einen Chamottetiegel mit Coakspulver eingebettet ist, die feinst gepulverten und gebeutelten Zirkone mit 3 Teilen Soda in einen Windofen zusammen. Die Kieselsäure wird durch Ausziehen mit Wasser entfernt, dann das Natriumzirkoniat mit Schwefelsäure 1 : 1 zersetzt, aus der schwefelsauren Lösung das mit Eisen verunreinigte Zirkon durch Natronlauge gefällt und noch feucht wieder in Salzsäure gelöst. Zur Trennung von Eisen fällt er aus der verdünnten Lösung (100 Teile H_2O auf 1 Zirkon) das Zirkon mit 4 Teilen kristallisiertem Natriumhyposulfit als Zirkonhyposulfit, während Eisen in Lösung bleibt. Das Hyposulfit wird mit Salzsäure versetzt, aus dem erhaltenen $ZrCl_4$ durch die berechnete Menge Ammoniumoxalat das Zirkon abgeschieden und durch Glühen ins Oxyd übergeführt.

Alle diese Methoden sind zur Gewinnung von reinem ZrO_2 wenig geeignet. Sie führen alle erst nach etwa dreimaliger Wiederholung zu einem vollkommenen Aufschluss; insbesondere gilt das für die Verwendung von Alkalikarbonaten, mit denen ich auch nach mehrmaliger Wiederholung des Schmelzens bei sehr hoher Temperatur das Mineral nicht vollständig aufschliessen konnte. Die von Hermann angegebene Menge von 3 Teilen auf 1 Teil Zirkon ist sicher zu gering. Einigermassen besser gelingt das Verfahren wenn man dem Alkalikarbonat, am vorteilhaftesten Kaliumnatriumkarbonat, etwa 1 Teil entwässerten Borax zusetzt; doch ist auch hier zur Vollendung der Aufschliessung ein zweiter Schmelzprozess nicht zu vermeiden.

Keinen Erfolg hatte ich dagegen mit der von Schneider[2]) angegebenen Verwendung von wasserfreiem Borax allein (2—5 Teile auf einen Teil Zirkon). Es entsteht dabei bei einer Schmelzdauer von 5—10 Minuten zwar

[1]) Jahresbericht 66 S. 189. Journ. pr. Chemie 97, S. 33.
[2]) Priv. Mitteilg.

eine grünlich-gelbe glasähnliche Schmelze, die sehr spröd ist; mit Wasser lässt sich nach dem Pulverisieren auch durch mehrmaliges Auskochen die Hauptmenge des Borax entziehen; doch gelang es mir nicht, aus dem Rückstande durch Kochen mit »schwach schwefelsaurer Thiosulfatlösung« das Eisen zu extrahieren. Es war in der Lösung kaum eine Spur von Eisen nach Entfernung des Thiosulfats bezw. Schwefels mit Rhodankalium nachweisbar. Etwas besser wirkt ein Auskochen mit verdünnter schwefliger Säure; doch gelingt es auch hiemit durchaus nicht, alles Eisen in Lösung zu bringen, sodass also dieses Verfahren zur Gewinnung von ZrO_2 oder zum Aufschliessen für analytische Zwecke nicht empfohlen werden kann.

b) Anwendung von Fluoriden und Bifluoriden. Potyka[1]) wollte im Anschluss an die Silikataufschliessungsversuche von H. Rose[2]) auch Zirkon mit Ammonium-Bifluorid NH_4HF_2 aufschliessen, jedoch gelingt ein einigermassen vollkommener Aufschluss nur, wenn das Mineral in feinst gepulverter und geschlemmter Form angewendet wird. Ausserdem ist wegen der grossen Flüchtigkeit des Ammoniumfluorids ein beträchtlicher Ueberschuss desselben nötig. Jedenfalls aber ist die Verwendung von Kaliumbifluorid viel vorteilhafter wie sie Marignac[3]) und Traube[4]) beschrieben haben. Das Mineral braucht zu diesem Zweck nicht allzufein gepulvert zu werden. Marignac behandelt das gepulverte Mineral vor dem Schmelzen mit Salzsäure, um eventuell vom Mörser anhaftendes Eisen wegzulösen; ich halte das für unnötig, da neben dem Zirkon auch Titan und Eisen aufgeschlossen werden und sich dann leicht durch fraktionierte Kristallisation trennen lassen. Nach dem Schmelzen des Gemisches von Zirkonmaterial und Bifluorid, entsprechend der Gleichung

$$ZrO_2 + 4KHF_2 = K_2ZrF_6 + 2H_2O + 2KF$$

auf ein Teil Zirkonerde 3 Teile Bifluorid, wird die weisse

[1]) Jahresber. 1859. S. 677.
[2]) Jahresber. 1859. S. 677, Pogg. Ann. 108. S. 20.
[3]) Jahresber. 1860. S. 134. Compt. rend. 50. S. 952. Ann. chim. (3) 60. S. 257.
[4]) Jahresber. f. Miner. 10, Beilage-Bd. 470.

Masse grob gepulvert und dann mit flusssäurehaltigem Wasser ausgekocht, um das gebildete Kaliumzirkonfluorid in Lösung zu bringen. Aus dieser Lösung, die auch fast alles Titan und Eisen enthält, wird das Zirkon dann durch Einengen bis zur beginnenden Kristallisation und darauf folgende Abkühlung gewonnen. Man nutscht dann das Salz ab und wäscht mit Wasser nach. Aus dem Filtrat kann durch erneutes Einengen und Abkühlen noch ein geringer Teil des Salzes gewonnen werden. Um einerseits den quantitativen Verlauf dieses Kristallisationsprozesses festzustellen und andererseits zu ermitteln, wie die einzelnen Bestandteile des Ausgangsmaterials verteilt sind, führte ich bei einem Versuche die Kristallisation bis zum Ende durch. Angewendet wurden 25 gr. Zirkonerde, die mit 75 gr. Kaliumbifluorid verschmolzen wurden. Die Kristallisation wurde dreimal wiederholt, sodass ich bei einer theoretischen Ausbeute von 58 gr. $K_2 Zr F_6$ folgende 4 Fraktionen erhielt:

	Gewicht	Reaktion auf		Farbe
		Eisen	**Titan**	
Fraktion I	35 gr.	frei	geringe Spur	schön weiss
» II	11 »	sehr wenig	Spur	» »
» III	3 »	Spur	sehr viel	Stich i. gelbe
» IV	5 »	sehr viel	Spur	hellgelb

Summe 54 gr. = 93,10 % der Theorie.

Dieses Ergebniss steht bezüglich der Löslichkeit von $K_2 Zr F_6$ und $K_2 Ti F_6$ im Widerspruch mit den Angaben Marignac's[1]), der das Kaliumtitanfluorid als das schwerer lösliche erklärt.

Zur Gewinnung von $Zr O_2$ aus $K_2 Zr F_6$ raucht Marignac das aus Wasser umkristallisierte Salz mit konzentrierter Schwefelsäure ab, glüht heftig und wäscht das aus dem Kaliumzirkonsulfat gebildete Kaliumsulfat mit heissem Wasser aus. Jedoch gelingt diese Ueberführung von Sulfat

[1]) Jahresber. 1860. S. 137. (Zirkon). Jahresberichte 1865. S. 197 (Titan).

in Oxyd insbesondere bei grösserern Mengen nicht vollständig; ausserdem lässt sich auch das Kalium nur sehr schwer ganz wegwaschen. Deshalb fällt Hornberger[1]) die schwefelsaure Zirkonlösung nach dem Neutralisieren und Abkühlen mit Ammoniak, löst das gebildete Hydrat in Salzsäure und fällt neuerdings aus verdünnter Lösung mit Ammoniak. Dieser Weg ist notwendig, um die Verunreinigungen wegzubringen, da das $Zr(OH)_4$ bezw. $ZrO(OH)_2$ sich sehr schwer auswaschen lässt.

Franz[2]) gibt an, dass das bei Rotglut geschmolzene Kaliumzirkonfluorid sich dabei durch Feuchtigkeit zersetzt. Ich versuchte nun unter Umgehung des sehr langwierigen und unangenehmen Abrauchens mit Schwefelsäure das Doppelfluorid ins Oxyd überzuführen in der Weise, dass in das im Platintiegel geschmolzene Kaliumzirkonfluorid in öfterer Wiederholung heisses Wasser in dünnem Strahle eingeblasen wird. Man muss das Wasser direkt in die rotglühende Schmelze bringen. Es zersetzt sich dann das Salz unter Entwicklung reichlicher Mengen von Kaliumfluoriddampf. Zirkonfluorid ist bei den angewendeten Temperaturen kaum in beträchtlichem Masse flüchtig. Die Masse wird dann mit heissem Wasser ausgezogen, und so das Oxyd fluorfrei erhalten. Aus 15 gr. angewandtem K_2ZrF_6 gewann ich so 5 gr. ZrO_2 gegen 6,5 gr. der Theorie = 77 %.

Die Zersetzung des Fluorids in der Schmelzhitze gelingt auch bei Anwendung von Ammonkarbonat an Stelle des Wassers entsprechend der Gleichung:

$$K_2ZrF_6 + 2(NH_4)_2CO_3 = ZrO_2 + 2KF + 4NH_4F + 2CO_2$$

doch wirkt dieses langsamer ein und ausserdem stören die Mengen der entwickelten Ammondämpfe. Aus 10 gr K_2ZrF_6 und 30 gr. $(NH_4)_2CO_3$ gewann ich 1 gr. fluorfreies ZrO_2 gegen 3,4 gr. der Theorie = 29 %.

Um bei der Aufschliessung von Zirkonerde die Verwendung des teuren Kaliumbifluorids zu vermeiden, suchte

---

[1]) Jahresber. 1876. S. 240. Ann. 181. S. 232.
[2]) Jahresber. 1870. S. 329. Ber. 1870. S. 58.

ich das Mineral in folgenden Reaktionen in lösliche Form überzuführen:

I. $3\,CaF_2 + 3\,H_2SO_4 = 3\,CaSO_4 + 6\,HF$

II. $6\,HF + K_2CO_3 = 2\,KHF_2 + 2\,HF + CO_2$

III. $ZrO_2 + 2\,KHF_2 + 2\,HF = K_2ZrF_6 + 2\,H_2O$

Es wurden dementsprechend Zirkonerde, Kaliumkarbonat und Flussspat im Verhältnis 1 : 1 : 3 zusammengerieben und dann im Platingefäss mit Schwefelsäure (S = 1,82) verrührt. Um der allmählich sich entwickelnden Flusssäure Gelegenheit zu geben, auf die Zirkonerde einzuwirken, liess ich die breiige Masse einige Stunden stehen, wobei vollkommenes Erhärten eintrat. Sodann wurde die Masse vor dem Gebläse andauernd (etwa 1 Stunde) stark erhitzt, wobei starke Flussäureentwicklung zu bemerken war. Beim Ausziehen der sehr harten feingepulverten Schmelze mit heissem Wasser zeigte sich, dass der Aufschluss ein sehr unvollkommener war: Mit Ammoniak war in der wässerigen Lösung neben Eisen nur wenig Zirkon nachweisbar. In die Salzsäurelösung ging natürlich aller Gips, das Zirkon verunreinigend, über, während im Rückstand noch der grösste Teil des Zirkonminerals unaufgeschlossen zurückblieb. Das war wohl darauf zurückzuführen, dass 1. ein Teil der Schwefelsäure durch Bildung von Kaliumsulfat und 2. ein Teil der entstandenen Flusssäure gasförmig verloren ging. Bei neuen Versuchen wurde deshalb an Stelle des Kaliumkarbonats Kaliumbisulfat benützt und zwar $2\,KHSO_4$ auf $1\,ZrO_2$; dazu wurde auch mehr Flussspat (4:1) und die entsprechende Menge Schwefelsäure angewendet. Im übrigen war die Behandlung dieselbe. Wenn die Aufschliessung auch jetzt noch keine vollständige war, so ging doch in den wässrigen Auszug neben beträchtlichen Mengen Eisen ein grosser Teil des Zirkons als Kaliumzirkonfluorid; zum weiteren Ausziehen der Schmelze empfiehlt es sich, Flusssäure anzuwenden, da sich darin der Gips nicht löst. So gelang es von angewendeten 12 gr. des Zirkons etwa 8 gr. in Lösung zu bringen, während der Rest nach Abrauchen des überschüssigen Flussspats mit Schwefelsäure und Aus-

ziehen des gebildeten Calciumsulfats mit Salzsäure als unaufgeschlossen zu ca. 4 gr. ermittelt wurde.

Nun versuchte ich die Zirkonerde nach demselben Prinzip unter Vermeidung des Schmelzprozesses aufzuschliessen. Mit Flusssäure allein gelingt das bekanntlich nur nach sehr langer Zeit und unter grossen Verlusten an HF, sodass dieses Verfahren für technische Zwecke ganz ausser Betracht bleibt. Gute Erfolge erzielte ich bei Verwendung von Flussspat und Schwefelsäure (S = 1,82) entsprechend den Gleichungen

I. $3\,CaF_2 + 3\,H_2SO_4 = 6\,HF + 3\,CaSO_4$

II. $ZrO_2 + 6\,HF = H_2\,ZrF_6 + 2\,H_2O$

indem ich das Gemisch von Zirkonerde, Flussspat und Schwefelsäure etwa 2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzte. Dabei geht die Kieselsäure ganz, die Titansäure zum grössten Teile flüchtig und aus der porösen Masse lässt sich das Eisen, Aluminium und noch vorhandenes Titan zum grössten Teil mit wenig kaltem Wasser extrahieren. Zirkon geht dabei nur in Spuren in Lösung. Der Rückstand wird mit viel Wasser ausgekocht, wobei neben geringen Mengen der Verunreinigungen fast alles Zirkon in Lösung geht als Zirkonfluorwasserstoffsäure, die mit Kaliumkarbonat neutralisiert, in Form des Kaliumsalzes nach Filtration der geringen ausgeschiedenen Verunreinigung durch Kristallisation wie sonst gewonnen wird. Die weitere Verarbeitung entspricht den früheren Angaben.

Gleich vorteilhaft gestaltet sich ein Aufschliessungsverfahren, bei welchem die Bildung der Zirkonfluorwasserstoffsäure und deren Ueberführung ins Sulfat bei Vermeidung des Kalisalzzusatzes in einem Prozess vor sich geht entsprechend den Gleichungen

I. $3\,CaF_2 + 3\,H_2SO_4 = 3\,CaSO_4 + 6\,HF$

II. $ZrO_2 + 6\,HF = H_2\,ZrF_6 + 2\,H_2O$

III. $H_2\,ZrF_6 + 2\,H_2SO_4 = Zr(SO_4)_2 + 6\,HF$

Man ersieht hieraus, dass hier die Flusssäure wiedergewonnen wird und für die weitere Reaktion verwendet werden kann, sodass man mit einer geringen Menge Fluss-

spat grosse Mengen Zirkonerde aufschliessen kann, sobald nur dafür gesorgt ist, dass die Flusssäure nicht entweichen kann. Das geschieht nun vorteilhaft, indem man die Platinschale, in welcher aufgeschlossen wird, mit einer grösseren abdeckt, welche zur Kühlung mit Wasser angefüllt ist. Am zweckmässigsten fand ich folgende Anordnung:

In eine etwa 5 cm weite und 50 cm hohe unten geschlossene Eisenröhre, die innen verbleit und ausserdem mit einem Deckel dicht abschliessbar ist, bringt man zuerst ein Gemenge von Zirkonerde (50 gr.) und wenig Flussspat (10 gr.) setzt sodann einen dünnen Brei von 100 gr. Zirkonerde und 255 gr. konzentrierter Schwefelsäure zu, schliesst gut ab und erwärmt dann am besten von unten mehrere Stunden im Wasserbad und schliesslich über dem Sandbad, da die Reaktion III sich erst bei höherer Temprratur vollzieht. Nach dem Herausspülen in Bleischalen und Abdampfen der Flusssäure und überschüssigen Schwefelsäure kann das Zirkonsulfat, wie bekannt, mit Wasser ausgezogen und daraus dann das Oxyd durch Fällen mit Ammoniak gewonnen werden.

c) Anwendung von Bisulfaten. Zur Aufschliessung grösserer Zirkonmengen empfiehlt erstmals Franz[1]) die Verwendung von Kaliumbisulfat und zwar mit darauffolgender Schmelze mit Alkalihydroxyd dergestalt, dass die Bisulfatschmelze erst andauernd mit schwefelsäurehaltigem Wasser aufgekocht und dann in kleinen Portionen in geschmolzenes Natriumhydroxyd eingetragen wird (!). Daraus gewinnt er dann nach Ausziehen aus kaltem Wasser das Zirkon durch Lösung mit konzentrierter Schwefelsäure und Fällen aus verdünnter Lösung mit Ammoniak. Zur Reinigung des so gewonnenen Zirkonoxyds von Eisen und Aluminium empfiehlt Berlin[2]) ein Schmelzen mit der 4- bis 5fachen Menge Soda im Platintiegel und Behandlung der Schmelze mit Salzsäure, wobei ZrO_2 unlöslich zurück-

[1]) Jahresber. 1870. S. 329. Ber. 3, S. 58.
[2]) a. a. O.

bleibt. Hermann[1]) schlägt vor, nach einer Schmelze mit 3 Teilen Soda mit Schwefelsäure 1 : 1 einzudampfen, die Lösung mit Natronlauge zu fällen, nach dem Filtrieren in Salzsäure wieder zu lösen und der verdünnten Lösung (100 Teile H_2O auf 1 ZrO_2) 4 Teile kristallisiertes Natriumthiosulfat zuzusetzen, wodurch das Zirkon abgeschieden wird, während Eisen in Lösung bleibt. Die Reinigung des Zirkonhydroxydes von Eisen kann nach Strohmeyer[2]) auch mittelst Natriumhyposulfit vorgenommen werden.

Zur Trennung des Zirkons von Titan bei diesen Reinigungsmethoden empfiehlt Hermann[3]), die Lösung beider in Ammonoxalat mit Ammonkarbonat zu versetzen, wodurch Titan mit einem geringen Teil des Zirkons (als Zirkontitanat) ausgeschieden wird. Das Zirkon kann nach Ansäuern mit Salzsäure durch Kristallisation als $ZrOCl_2$ gewonnen werden.

Ich habe schon bei Beschreibung des Analysenganges darauf hingewiesen, dass die Verwendung von Kaliumbisulfat viel umständlicher ist als die von Fluorverbindungen ; ausserdem ist auch das Natriumbisulfat wegen der leichteren Löslichkeit des gebildeten Natriumzirkonsulfats weit vorteilhafter. Immerhin gelingt es auch hiemit in den seltensten Fällen, mit einem Schmelzprozess alles aufzuschliessen; in der Regel ist mehrmalige Wiederholung nicht zu umgehen. Auch die vorhergehende oder nachfolgende Schmelze mit Alkalikarbonat ändert daran nichts, wie ich bei einer Reihe von Versuchen feststellen konnte, entgegen den Erfahrungen, die J. Boeck-Enoch[4]), Hamburg, dabei gemacht haben. Bei dieser Gelegenheit mag auch erwähnt werden, dass die Angaben, die intensive Grünfärbung der Karbonatschmelze des Zirkonminerals rühre von einem Mangangehalt her, eine irrige ist. Es ist mir nicht gelungen, Mangan auch nur in Spuren nachzuweisen, dagegen war der durch Zer-

[1]) Journ. pr. Chemie 97, S. 338.
[2]) Ann. 113. S. 127.
[3]) Journ. pr. Chemie, 97. S. 339.
[4]) Priv. Mitteilg.

setzung der grünen Lösung gebildete Niederschlag leicht als von Eisen herrührend nachzuweisen. Dies stimmt auch mit den spektroskopischen Untersuchungen des Minerals überein, die die Abwesenheit von Mangan feststellten.

Im übrigen dürfte die Aufschliessung mit Bisulfat nur für jene analytisch-quantitativen Zwecke in Betracht kommen, bei denen die Verwendung von Bifluorid wegen der damit verbundenen Verluste an Kieselsäure und Titan nicht zulässig ist.

d) Verwendung des elektrischen Stromes. Die Verwendung von elektrischer Energie zur Gewinnung von Zirkonoxyd aus dem mineralischen Zirkon beschreibt erstmals Troost[1]), der ein inniges Gemenge von Zirkon und überschüssiger Zuckerkohle in Form kleiner Cylinder presste und sie dann im geschlossenen Apparat (Ofen von Ducretet & Lejeune) bei langsamem Kohlensäurestrom der Einwirkung eines Lichtbogens von 30 bis 35 Ampère und 70 Volt aussetzte, dabei ging die Kieselsäure bis auf etwa $1^1/_2$ % flüchtig, während das Zirkon zu einem Karbid mit 22 - 23 % Kohlenstoff (ungefähr entsprechend der Formel ZrC_2) reduziert wurde. Während Troost in der ersten Publikation von dem erwähnten Karbid spricht, beschreibt er in der zweiten ein ZrO_2 mit $1—1^1/_2$ % SiO_2, ohne anzugeben, ob er dasselbe direkt erhalten habe oder durch darauffolgende Aufschliessung des gebildeten Karbids. Nach letzterer Methode arbeiteten Moissan und Lengfeld[2]) folgendermassen:

Fein gepulverter Zirkon wird mit Zuckerkohle gemischt und im elektrischen Ofen 40 Minuten lang einem Strom von 1000 Ampère und 40 Volt ausgesetzt; das Silicium geht dabei weg und das Zirkon wird zu einem Karbid mit etwa 11,4 % gebundenen Kohlenstoff (etwa ZrC) reduziert.

Das Karbid wird bei Dunkelrotglut in Chlorstrom aufgeschlossen, aus salzsaurer Lösung dann das Chlorid

[1]) Compt. rend. 116. S. 1227 und 1428.
[2]) Compt. rend. 122. S. 651.

abgeschieden und dieses ins Oxyd übergeführt durch Fällen mit Ammoniak. E. Wedekind[1]) hat dieses Verfahren noch einigermassen modifiziert. Er verwendet auf 20 Teile gepulverten Zirkon 12 Teile reinen Kalk und 7 Teile Kohle, stampft im Tiegel fest und erhitzt mit 1000 Ampère und 50 Volt 7 Minuten lang. In kaltem Wasser zersetzt er das gebildete Calciumkarbid soweit es noch nicht sich verflüchtigt hat, wäscht mit verdünnter Salzsäure im Wasser und löst das Zirkonkarbid in warmem Königswasser langsam auf. Das Eisen scheidet er aus ammoniakalisch-weinsaurer Lösung mit Schwefelammon ab und fällt dann das Zirkon mit Wasserstoffsuperoxyd nach längerem Stehen als Zirkonsuperoxyd ZrO_3, das er durch Glühen dann in ZrO_2 überführt.

Ich habe auch diese Methoden eingehend nachgeprüft, obschon ich ihnen auch heute noch keine besondere Bedeutung für die Industrie der Zirkonverbindungen beimessen kann; denn abgesehen davon, dass der elektrische Strom in den notwendigen Stärken nicht leicht zur Verfügung steht, werden die Zirkonverbindungen, auch das Oxyd, auf dem Umwege über das Karbid zu teuer, insbesondere wenn für die Weiterverarbeitung des Karbids so komplizierte Aufschliessungsverfahren notwendig sind.

Zur Darstellung des Zirkonkarbids verwendete ich ein Gemenge von Zirkonerde und Kohlepulver entsprechend der Gleichung

$$ZrO_2 + 4\,C = ZrC_2 + 2\,CO.$$

Ich wollte bei einleitenden Versuchen mit Stromstärken bis maximal 300 Ampère auskommen, doch zwang die Schwerschmelzbarkeit des Karbids bald, mit der Stromstärke bis zu etwa 500 Ampère in die Höhe zu gehen bei einer Spannung von 65 Volt. Das Einschmelzen geschah in einem Tiegel aus Acheson-Graphit, der auf eine Graphitplatte aufgekittet war und als Kathode diente. Anode war ein Kohlestab von 28 mm Durchmesser. Das Arbeiten im

[1]) Zeitschr. anorg. Chemie 33, S. 81. Centralbl. 1903. I. S. 8.

Kohlensäurestrom, wie es von Troost vorgeschlagen ist, kann ich als entbehrlich erklären, wenn man nur unmittelbar nach Beendigung des Schmelzprozesses den ganzen Tiegelinhalt mit einer Kohlepulverschicht abdeckt, und so das Verbrennen des gebildeten Karbids verhindert. So bekam ich das Karbid in verhältnismässig guter Ausbeute in Form schöngeschmolzener metallglänzender Gebilde, die in ungeschmolzenes Material eingebettet waren. Das Karbid, dessen grosse Härte sofort auffällt, (nach Moh's Härteskala 9,5) ist von Säure nur schwer angreifbar. Auch Königswasser löst es nur verhältnismässig langsam auf. Da beim Schmelzen die Verunreinigungen von Kieselsäure und Eisen fast vollständig verdampfen, so lässt es sich am einfachsten durch oxydierendes Erhitzen an der Luft ins Oxyd überführen. Allerdings ist hierbei eine beträchtliche Graphitausscheidung zu beobachten, die sich auch durch andauerndes Erhitzen selbst bei Zusatz von Oxydationsmitteln wie Ammoniumnitrat nicht entfernen lässt. Sehr einfach gelingt dies jedoch durch Schlemmen mit Wasser, wobei der leichtere Graphit zuerst entfernt wird. Dass es so möglich ist, ein fast reines Zirkonoxyd zu bekommen, zeigt folgende Analyse nach Entfernen des Graphits:

Angewandt 0,7843 gr. ZrO_2
Gefunden 0,0014 gr. $Fe_2O_3 = 0{,}18\,\%$

III. Verwendung.

Seitdem zu Beginn dieses Jahrhunderts Zirkonoxyd in grossen Mengen in der Natur gefunden war, hat man sich bemüht, dasselbe den verschiedensten Zwecken der Technik zuzuführen. Es hat ja schon früher mancherlei Verwendung gefunden; am bekanntesten ist wohl, dass es an Stelle des Kalkblockes im Drummondschen Kalkbrenner angewandt wurde; nach dem Vorschlag von Caron[1]) ist es zu diesem Zwecke wegen seiner enormen Leuchkraft und Schwerschmelzbarkeit und Haltbarkeit an der Luft ganz besonders geeignet. Linnemann[2]) hat nachgewiesen, dass bei gleichem Gasverbrauch ein durch einen Bunsenbrenner erhitztes Zirkonoxydblättchen etwa fünfzigmal mehr Licht ausstrahlt, als ein guter Schmetterlingsbrenner. Eine vereinfachte Modifikation dieses Linnemann'schen Knallgasbrenners hat Drossbach[3]) angegeben. Die angeführte günstige Eigenschaft hat dem Zirkon auch bald Eingang in die elektrische Beleuchtungstechnik verschafft und zwar wird es verwendet als Ersatz der Magnesiumoxyd-Glühkörper in den Nernstlampen, wie solche von der Allgem. Elektr.-Ges., Berlin, Nernstlampenwerk, in den Handel gebracht werden. Das Karbid fand kurze Zeit Verwendung zur Fabrikation von elektrischen Glühfäden[4]), doch hat es sich hier nicht bewährt. Denn die jetzt im Handel befindlichen soge-

---

[1]) Jahresber. 1868. S. 978. Compt. rend. 66. S. 850. Dingl. Pol. Journ. 189, S. 113.

[2]) Jahresber. 1885. (2) S. 2167. Monatshefte f. Chemie 6. S. 899.

[3]) Chem. Ztg. 15. S. 328, Centralbl. 1891. (1) S. 772.

[4]) D. R. P. Nr. 133701 mit verschiedenen Zusatzpatenten von Sander, sowie D. R. P. Nr. 148257 von Zirkonglühlampenwerk Dr. Hollefreund & Co., Berlin.

nannten Zirkonlampen enthalten Wolframfäden (Hollefreund und Co, Berlin). Sehr geeignet ist das Zirkon dagegen zur Herstellung von Tiegel- und Ofenmaterialien Seine riesige Widerstandsfähigkeit gegen physikalische und chemische Einflüsse befähigen es hiezu. Ich habe mich deshalb bemüht, die günstigsten Bedingungen zu erforschen bezüglich der unentbehrlichen Zusätze uud Bindemittel und habe das mir zur Verfügung stehende Material eingehend auf seine Verwendbarkeit zu basischen und sauren Schmelzen bei hohen und weniger hohen Temperaturen untersucht. Vielen Dank schulde ich in diesem Punkte der Hessischen Chamottestein- und Schmelztiegelfabrik der Herren C. W. Goebel & Söhne in Gross-Almerode (Hessen-Nassau), die in liebenswürdigstem Eingehen auf meine Intentionen eine Reihe von grossen Versuchen ausführten und mir die fertiggestellten Proben bereitwilligst zur Untersuchung überliessen.

Als Bindemittel versuchte ich anfangs Boraxlösung, Bortrioxyd, Glycerin, Teeröl u. a. zu verwenden, doch war bei allen der Erfolg ein gänzlich negativer, auch der Zusatz von gebrannter Magnesia (bis zu 50%) von deren grosser Abbindefähigkeit ich mir Erfolg versprach, gab keine besseren Resultate. Weit günstigere Erfolge lieferte die Anwendung von Phosphorsäure als Bindemittel und gebrannter Magnesia als Zusatz. Die ersten Versuche zeigten bald, dass zur erfolgreichen Verwendung eine entsprechend lange Abbindezeit an gewöhnlicher Luft unbedingt erforderlich ist. Ich führte die Versuche so aus, dass ich Zirkonerde innig mit Magnesiumoxyd mischte, dann mit 10%iger Phosphorsäure zu einem steifen Brei anrührte und diesen mit einer entsprechenden Holzform in einen Chamottetiegel einpresste, sodass er selbst Tiegelform annahm. Graphittiegel, die ich zuerst statt Chamotte benützte, bewährten sich nicht, da sie aus der eingepressten Tiegelmasse kein Wasser aufnahmen. Die so vorbereiteten Tiegel wurden nach dreimonatlichem Abbinden an der Luft 4 Tage nacheinander mit dem Trockenschrank auf 105°

erwärmt, um alles nicht gebundene Wasser zu entfernen, dann auf der Deckplatte eines Windofens vorgetrocknet und schliesslich mehrere Stunden im Windofen bei Weissglut (ca. 14—1500°) gebrannt. Es waren so behandelt worden:

Tiegel I. 50 gr Zirkonoxyd zu 50 gr. Magnesia: Die Tiegelmasse bildete nach dem Erhitzen im Windofen einen vollkommenen Schmelzfluss.

Tiegel II. 70 gr. Zirkonoxyd zu 30 gr. Magnesia: Die Tiegelmasse war nach dem Brennen sehr stark geschwunden und hatte daher viele starke Risse.

Tiegel III. 90 gr. Zirkonoxyd zu 10 gr Magnesia: Die Masse bildete einen in der ursprünglichen Form vollkommen erhaltenen Tiegel (Härte 5,5). Er wurde eingehender untersucht und wird darüber im Nachgang berichtet werden.

Tiegel IV. 100 gr. Zirkonoxyd: Es resultierte ein fester, sehr harter Tiegel, der aber verschiedene Risse, auch ganz durchgehende, aufwies, also unbrauchbar war.

Die günstigste Zusammensetzung der Mischung war also 9 Gewichtsteile Zirkonoxyd zu 1 Gewichtsteil Magnesia. Bei einer eingehenden Untersuchung des so erhaltenen Tiegels schien es mir wichtig, festzustellen, ob, wie beabsichtigtigt, die Phosphorsäure aus dem Material weggebrannt sei. Die Analyse hatte das Ergebnis, dass das nicht der Fall ist: In 1,0548 gr. angewandte Substanz wurden gefunden 0,1778 gr. $Mg_2P_2O_7$ = 0,1137 gr. P_2O_5 = 10,78 %.

Das konnte nur darauf znrückzuführen sein, dass die Brenntemperatur zu niedrig und die Brenndauer zu kurz war. Deshalb liess ich den Tiegel bei der Firma C. W. Goebel & Söhne im Chamottetiegelofen bei 1900° noch längere Zeit brennen. Die neuerdings angestellte Analyse hatte folgendes Ergebnis:

Angewandt 0,7846 gr.

Gefunden 0,0346 gr. $Mg_2P_2O_7$ = 0,0221 gr. P_2O_5 = 2,82 %

Offenbar gelingt es also nicht die Phosphorsäure

wieder ganz zu entfernen. Es ist dies aber nicht weiter von Bedeutung, denn ich konnte nach dem zweiten Brennen sowohl bei Schmelzversuchen mit basischen (Kaliumnatriumkarbonat) wie mit sauren (Kaliumbisulfat) Materialien Phosphorsäure nur in äusserst geringen Mengen in Lösung nachweisen. Auch Zirkon und Magnesium gingen bei solchen Schmelzen nur in unbedeutenden Quantitäten in Lösung und es waren die so hergestellten Tiegel sehr unempfindlich gegen plötzliche Temperaturänderungen; man kann einen solchen vor dem Gebläse erhitzen und ihn direkt in kaltes Wasser werfen, ohne dass ein Zerspringen eintritt.

So erfolgreich diese Untersuchungen also waren, so schien es mir doch wünschenswert, ein Tiegelmaterial zu verwenden, bei dem der Zusatz von Magnesia und Phosphorsäure vermieden werden kann; das gelingt nun sehr einfach, indem man dem Material, wie es zur Herstellung von Chamottetiegel verwendet wird, einen entsprechenden Zusatz von Zirkonerde gibt, und bei entsprechend erhöhter Temperatur brennt. Die von C. W. Goebel & Söhne verfertigten Tiegel hatten folgende Zusammensetzung:

No.	1	2	3	4	5	6	7	9
Teile Zirkonoxyd	1	2	4	8	16	16	32	32
auf Teile Thon	32	32	32	32	32	16	16	8
und Sand	16	16	16	—	—	—	—	—
also ZrO_2 %	2	4	8	20	33	50	67	80

Der angewandte Ton war reinster Tiegelton von folgender Zusammensetzung[1]):

SiO_2	53,73 %
Al_2O_3	40,98 »
Fe_2O_3	1,83 »
CaO	2,04 »
MgO	0,56 »
Unbestimmt	0,86 »

was der ungefähren Formel $Al_2O_3 \cdot 2^1/_2 SiO_2$ entspricht.

[1]) Analyse ausgeführt von Dr. Wackenroder, Kassel.

Sein Schmelzpunkt lag bei 1810° entsprechend Segerkegel Nr. 34. Als Sandzuschlag diente feiner Quarzsand. Die Brenntemperatur lag bei 1900°, wobei nicht die geringsten Schmelzerscheinungen zu konstatieren waren.

Die so erhaltenen Tiegel obiger Zusammensetzung wurden einer eingehenden Untersuchung vor allem bezüglich ihrer Verwenebarkeit zu sauren und basischen Schmelzprozesssn bei hoher Temperatur unterzogen. Die Tiegel Nr. 1 bis 4 waren hell gefärbt, kaum von gewönhnlichen Chamottetiegeln unterscheidbar. Erst ab Tiegel 5 trat, durch das Zirkonoxyd und den Mangel an Sand bedingt, Umfärbung ins rötlichgraue ein. Die Grobkörnigkeit nahm von 1 bis 9 ab. Nr. 9 war fast vollkommen glatt. Zur Feststellung des Verhaltens der Tiegel gegen plötzliche Temperaturschwankungen wurden sie ebenso wie ein reiner Chamottetiegel stellenweise mit einer Blaugassauerstoffflamme erhitzt (Blaugas 13 Liter, Sauerstoff 2,5 Liter pro Minute). Dabei litten alle Tiegel ziemlich stark. Der Chamottetiegel zersprang vollkommen, ebenso die ersten zirkonhaltigen; die mit höherem ZrO_2-Gehalt bekamen aber nur Risse. Bei Nr. 9 war eine Bildung von durchgehenden Rissen wie bei den vorangehenden Proben nicht zu bemerken. Sodann wurden die Tiegel im Windofen auf höchsterreichbare Temperatur erhitzt und dann plötzlich in kaltes Wasser geworfen; das Einsetzen der Tiegel geschah in den vollgeheizten Ofen.

Reiner Chamottetiegel: bekam wenig aber grosse durchgehende Sprünge.

Tiegel Nr. 2: fast keine Sprünge äusserlich, durchgehend gar keine.

Tiegel Nr. 4: wenig Sprünge äusserlich, durchgehend gar keine.

Tiegel Nr. 5 bis 9: zersprang schon beim Einsetzen in den geheizten Windofen vollständig in grössere Stücke.

Bei näherer Betrachtung von Stücken der letztgenannten Tiegel zeigten dieselben im Innern noch einen dunklen, ziemlich starken Kern, während nur der Rand die hellere Brandfarbe angenommen hatte. Es ergibt sich

daraus, dass die Brenntemperatur von 1900° für die stark zirkonhaltigen Proben noch zu niedrig war; ausserdem scheint ein Zusatz von Sand zur Minderung des Brennschwundes von Ton als unerlässlich.

Fast genau dieselben Resultate erzielte ich, wenn die Tiegel nicht in den glühenden Ofen eingesetzt, sondern mit demselben angeheitzt wurden. Am besten bewährten sich dabei die Tiegel Nr. 3 und 4, bei welchen dann nach dem plötzlichen Abkühlen mit kaltem Wasser nur eine sehr geringe Rissbildung konstatierbar war.

Bezüglich ihres Verhaltens gegen Schmelzflüsse sowohl basischer als auch sauerer Natur entsprechen die Zirkontiegel allen Anforderungen, die an das rohe Material überhaupt gestellt werden können; es gehen dabei nur sehr geringe Mengen der Verunreinigungen des Tiegelmaterials vor allem des Eisens und der Thonerde in die Schmelze, während Kieselsäure und besonders Zirkonoxyd in allen Fällen nur in ganz geringen Spuren in den Schmelzflüssen nachweisbar waren, und ich kann die Verwendung des rohen Zirkonoxyds zur Herstellung von hochfeuerfestem sowie säurefestem Tiegel- und Ofenmaterial nicht nur als unbedenklich, sondern als sehr vorteilhaft empfehlen. Die Versuche zur Herstellung von Tiegel- und Ofenmaterial werden von den Herren C. W. Goebel & Söhne fortgesetzt; seit ganz kurzer Zeit werden von der genannten Firma bereits Ofenauskleidungen mit Zirkonoxyd ausgeführt, die sich recht gut bewähren sollen.

Weit besser fährt man natürlich in Bezug auf diese beiden Punkte bei Verwendung von reinem Zirkonoxyd. Doch bildet die Herstellung von Gefässen aus solchem Material wegen des sehr hohen Schmelzpunktes einerseits und der geringen chemischen Reaktionsfähigkeit andererseits grosse Schwierigkeiten. Seit kurzer Zeit bringt die Allgem.-Elektr.-Ges., Berlin (Nernstlampenwerk) Gefässe wie Tiegel, Röhren, Dreiecke und dergl. aus reinem Zirkonoxyd in den Handel, doch scheint auch ihr ein Zusatz eines offenbar alkalischen Bindemittels nicht vermeidbar zu sein.

Ich habe eine solche Zirkonröhre quantitativ untersucht und darin neben 0,35% Magnesia 4,15% Alkalioxyd (berechnet als K_2O) gefunden, was sehr dafür spricht, dass bei der Herstellung ein Zusatz von Soda oder Pottasche gemacht wurde. Immerhin sind diese Gefässe von einer hervorragenden Widerstandsfähigkeit gegen chemische und physikalische Einflüsse und es gelingt z. B. ohne Schwierigkeit, mit Hilfe eines guten Knallgasgebläses in ihnen Platin zu einer leicht ausgiessbaren Flüssigkeit zusammenzuschmelzen, ohne dass sie selbst dabei irgend Schaden leiden. Viel vorteilhafter würden sich natürlich noch Gefässe verhalten, die aus geschmolzenem Zirkonoxyd hergestellt sind, doch stellen sich dieser Fabrikation, wie wir im folgenden sehen werden, durch das Rohmaterial selbst Schwierigkeiten in den Weg, die ganz zu beheben mir leider nicht gelungen ist.

Ausserdem aber gewährleisten die vorzüglichen Eigenschaften des Materials eine vielseitige Verwendungsmöglichkeit in Wissenschaft und Technik. So habe ich seine Verwendung als Glühkörper in der Form des ohne besondere Schwierigkeiten herstellbaren Karbids bereits erwähnt. Auch als solches findet heute, wenn auch nur in sehr unbedeutendem Masse, Zirkonoxyd Verwendung als Ersatz der Magnesiaspirale in der Nernstlampe. Dass es infolge seiner äusserst geringen Leitfähigkeit für Wärme und Elektrizität als höchst vorteilhaftes Isoliermittel geradezu geschaffen ist, sei nur nebenbei erwähnt, ebenso in Mischung mit Leitern erster Klasse als elektrische Heizmasse.

In der keramischen Industrie wird das Zirkonoxyd einen gewaltigen Umschwung wohl in absehbarer Zeit insofern hervorrufen, als es hervorragend geeignet ist zur Trübung von Glasflüssen, zur Emaillefabrikation; orientierende Versuche haben einstweilen recht befriedigende Resultate geliefert, doch konnten dieselben noch nicht zu Ende geführt werden. Eine Hauptschwierigkeit liegt hierbei darin, dass Zirkonoxyd möglichst eisenfrei um einen

wesentlich billigeren Preis als das heute ausschliesslich verwendete Zinnoxyd herzustellen; doch scheint es mir ganz zweifellos, dass dies nach den bisherigen Erfahrungen in nicht allzuferner Zeit gelingen muss.

Dass auch in der Metallchemie das Zirkonoxyd mehr und mehr Verwendung findet, dafür sprechen die, wie ich erfahren konnte, ziemlich zahlreichen Anfragen namentlich von Eisenhütten an die Lieferanten der Zirkonerde. Es kann da zweierlei Zwecke erfüllen: einmal kann es in der Form des Karbids angewandt zur Herstellung von Zirkonstahl dienen, andererseits kann es auch in der Form des Oxyds für das Bessemer- und Thomasverfahren als Birnenfutter von Bedeutung werden.

Hervorragend geeignet erscheint mir das Zirkonoxyd ausserdem an Stelle der Chamotte zu Ofenausmauerungen, zur Herstellung dauerhafter Gussformen, sowie hauptsächlich als erstklassiges feuerfestes Isoliermaterial. Die bereits erwähnte grosse Härte des Zirkonkarbids lässt an seine Verwendung als wertvolles Schleifmittel denken; auch zum Schneiden von Glas eignet es sich vorzüglich. Ich konnte mit einem gut geschmolzenen Stück Karbid Spiegelglasplatten bis zu 7 mm Stärke ebensogut schneiden wie mit dem Diamanten.

IV. Schmelzversuche von Zirkonoxyd und Untersuchung des geschmolzenen Oxyds.

Gelegentlich der Darstellung von Zirkonkarbid aus mineralischem Zirkon $ZrSiO_4$ und Kohle im elektrischem Ofen fand Moissan[1]), dass sich dabei Zirkonoxyd zum Teil als ein weisser Dampf verflüchtigt, der sich dann an den kälteren Teilen des Ofens in Form eines weissen Pulvers vom spezifischen Gewicht 5,10 niederschlägt. Die dabei angewandten Stromverhältnisse waren 360 Ampère und 70 Volt. Es gelang demnach Moissan, das ZrO_2 in Dampfform überzuführen, nicht aber es in geschmolzenem Zustande festzuhalten, was wohl darauf zurückzuführen ist, dass Schmelzpunkt und Siedepunkt des Oxyds sehr nahe beieinander liegen. Da nun sonst in der Literatur nirgends über Schmelzversuche an Zirkonoxyd berichtet wird, und die bisher bekannten Eigenschaften des Zirkonoxyds interessante Erscheinungen beim Schmelzen erwarten liessen, befasste ich mich eingehend mit dieser Aufgabe; gleichzeitig versuchte ich, die wichtigsten Eigenschaften des eventuell erhaltenen geschmolzenen Oxyds zu ermitteln.

1. Schmelzversuche mit Hilfe von Elektrizität.

Als aussichtsreichster Weg, das ZrO_2 im geschmolzenen Zustand zu gewinnen, erschien mir die Verwendung der elektrischen Energie.

a) Da das Oxyd den Strom fast nicht leitet, ausserdem eine elektrische Wirkung auf den Schmelzprozess selbst

[1]) Compt. rend. 116. S. 1222. Chem. Centralbl. 1893 (2) S. 190.

als sehr unwahrscheinlich schien, versuchte ich zuerst, dasselbe dadurch zum Schmelzen zu bringen, dass ich es der Heizwirkung eines durch den Strom zum Glühen erwärmten Kohlenmaterials aufsetzte; das hat natürlich die unangenehme Folge einer ziemlich starken Karbidbildung an den Berührungsstellen; doch gelang es mir bald, festzustellen, dass das Oxyd beim Erhitzen ziemlich zusammensintert und sich dabei von den benachbarten Kohlenschichten loslöst.

Nach verschiedenen orientierenden Versuchen fand ich folgende Anordnung als am zweckmässigsten: ein Kohlestab von 8—28 mm Stärke und 7—20 cm Länge — je nach der anzuwendenden Stromstärke — wird in der Längsrichtung ausgebohrt bis zu 14 mm Weite und äusserlich bis auf die Fassung auf etwa $1^1/_2$ bis 2 mm Wandstärke abgedreht und ihm dann durch starke Eisenfassungen der Strom zugeführt. Das senkrecht stehende, unten verschlossene Rohr wird aussen in Chamottesand eingebaut, um ein zu rasches Abbrennen des Kohlerohrs zu verhindern und um seine Wärme auf das im Innern des Rohres befindliche Material zu konzentrieren, das bei diesen Versuchen immer aus gut ausgeglühter brasilianischer Zirkonerde bestand. Das Einfüllen derselben in die Kohleröhren machte insofern Schwierigkeiten, weil sich die nicht zu vermeidende Schichtung beim Einfüllen nachher beim Schmelzen dadurch bemerkbar machte, dass das gesinterte bezw. geschmolzene Material an diesen Stellen Rissbildungen aufwies.

Die zu diesen Versuchen angewendeten Stromstärken schwankten zwischen 70 und 320 Ampère bei Versuchsdauern bis zu $1^1/_2$ Stunden. Der Erfolg dieser Versuche war indess kein durchschlagender; es gelang zwar stellenweise das Zirkon zum Schmelzen zu bringen, wobei immer die im Mineral vorhandene Kieselsäure und das Eisen in reichen Mengen wegdampfte, doch blieb dieser Erfolg immer auf ganz kleine Stückchen beschränkt und ausserdem war gerade hier die Karbidbildung am stärksten. Immerhin gelang es auf diese Weise, vollkommen durchgefrittete Zirkon-

stäbe von etwa 13 mm Stärke und ca. 5 cm Länge herzustellen, die sehr hart und von grosser Widerstandsfähigkeit gegen plötzliche Temperaturschwankungen waren. Insbesondere konnte z. B. ein Stück obiger Dimensionen, das schon nach dem Schmelzversuch infolge der Schichtung drei Sprünge aufwies, wiederholt auf dem Bunsenbrenner erhitzt und dann mit kaltem Wasser abgeschreckt werden, ohne dass weitere Rissbildung eintrat.

Auch die Versuche nach dem obigen Prinzip Zirkonröhren anzufertigen, schlugen fehl; man arbeitete in der Weise, dass man um einen Kohlestab von etwa 20 mm Durchmesser ein Kohlerohr von 36 bis 40 mm lichter Weite stülpte und beide an einem Ende leitend durch eine Kohlenplatte verband. Schickte man nun durch den Stab eine genügende Strommenge und führte sie aussen an der Röhre ab, so wurde das zwischen beiden sich befindliche Material von zwei Seiten geheizt. Das gleichheitliche Einfüllen der Zirkonerde machte aber so grosse Schwierigkeiten, dass so nur rissige Formen erhalten werden konnten. Ausserdem führt dabei die Karbidbildung manchmal so weit, dass, wie ich feststellen konnte, am innen durchgeführten Kohlestab sich schöne Kristalle ausscheiden, deren Habitus genau dem der Karbidkristalle entspricht; sie waren hellmetallglänzend und offenbar tetraedisch; leider waren die Mengen der gebildeten Kristalle nicht gross genug, um eine nähere Untersuchung zu ermöglichen.

b) So interessant nun die bei diesen Versuchen gezeitigten Ergebnisse waren, so schien es mir doch aussichtslos, das Zirkonoxyd auf diesem Wege brauchbar rein geschmolzen zu erhalten. Die durch das Erhitzen des Kohlestabes erzielte Wärme führt, abgesehen von der sehr nachteiligen Karbildung, nicht bis zur Schmelztemperatur des Zirkonoxyds; es gelingt höchstens das Oxyd zum starken Fritten zu bringen.

Weit günstigere Resultate konnte ich erzielen bei Verwendung der Heizwirkung des elektrischen Lichtbogens. Dafür stand mir zu den ersten Versuchen ein elektrischer

Handlöteapparat nach Dr. H. Zerener[1]) zur Verfügung. Die Wirkung dieses Apparates beruht darauf, dass ein elektrischer Lichtbogen durch einen Magneten, der sich im gleichen Stromkreis befindet, zu einer spitzen Flamme ausgeblasen wird; dadurch können natürlich ganz enorme Temperaturen erzielt werden. Der Handlöteapparat war verwendbar bis maximal 70 Ampère bei 65 Volt Spannung. Bei den ersten orientierenden Versuchen liess ich die Spitzflamme auf ein Häufchen von feinst gepulvertem Zirkonoxyd einwirken mit dem Erfolg, dass das rohe Oxyd verhältnismässig leicht, das reine aber erst nach längerem Erhitzen zum Schmelzen gebracht werden konnte. Um nun das Zirkonoxyd in einer leicht handlichen Form zu erhalten, in der es ohne Schwierigkeit in die elektrische Flamme gebracht werden kann, ohne dabei mit anderen Körpern in Berührung zu kommen, musste es in Form von Stiften gebracht werden. Ich verrieb das Oxyd zuerst unter Anwendung der verschiedensten Bindemittel, die ich schon bei der Herstellung der Zirkontiegel angewandt hatte, zu einem pastösen Brei und versuchte diesen in kleinen Mengen in Metallhülsen einzupressen; doch gelang es nicht, die Stifte dann ganz aus den Metallhülsen zu entfernen; auch nach Drossbach's[2]) Angabe, der das Oxyd mit 8 % geglühtem Bortrioxyd vermengt und dann mit Hilfe eines Messingdrahtes in kleinsten Portionen in eine aus Papier hergestellte Hülse festhämmert, konnte ich keine brauchbaren Stifte erzielen, sie zerbrachen leicht beim Abwickeln der äusseren Papierwindungen. Einigermassen besser gelang die Herstellung der Stifte bei Anwendung von nur 3 bis 5 Papierwindungen, die dann aber mit flüssigem Leim gesteift und gut getrocknet werden mussten. So konnte ich Zirkonstifte bis zu 4 cm Länge bei 6 mm Durchmesser herstellen, die sehr hart und fest waren. Doch ist bei denselben der Einfluss des beigemengsten Bortrioxyds sehr nachteilig, da sich dasselbe beim Schmelzen nicht ganz

[1]) D. R. P. 68958.

[2]) Chem Ztg. 15. S. 328. Centralbl. 1891 (1) S 772.

verdampfen lässt. Ich suchte deshalb Zirkonoxyd ohne jedes Bindemittel zu Stiften zu formen, und zwar dadurch, dass ich dasselbe in geschlossenem Raum einem sehr hohen Druck aussetzte. Der Erfolg war ein überraschend günstiger; es gelang so, Zirkonstifte von beträchtlicher Haltbarkeit bis zu 15 cm Länge bei 0,02 bis 1 qcm Querschnitt und mehr herzustellen. Die dazu benötigte Pressform war aus zähem Stahl gefertigt und in einzelne Teile zerlegbar, sodass ein Auseinandernehmen der Form ohne Beschädigung der Stifte möglich war. Die einzelnen Teile wurden durch starke Stahlschrauben zusammengehalten. Zur Erzeugung des notwendigen Druckes diente erst eine Handschrauben-, dann eine Handhebelpresse und schliesslich eine hydraulische Presse. So konnte das Material auf die ganze Oberfläche von $0{,}6 \times 15 = 9$ qcm mit Drucken bis über 70 000 Kilo belastet, also einer Belastung von nahezu 8000 Kilo pro qcm Druckfläche ausgesetzt werden. Zur Gewinnung brauchbarer Stifte muss das Material in fein gepulvertem Zustand angewendet werden Die so erhaltenen Zirkonoxydstifte wurden dann scharf vor dem Bunsenbrenner und schliesslich vor dem Knallgasgebläse ausgeglüht und hierauf im elektrischen Lichtbogen zusammengeschmolzen. Doch zeigte sich bald, dass der Lichtbogen, der mit dem Handlötapparat hervorgebracht werden kann, zu klein ist, um grössere Stücke des Oxyds durchzuschmelzen; insbesondere gilt das von dem reinen Zirkonoxyd, dessen hohe spezifische Wärme und schlechte Leitfähigkeit die Hitze durch die äusserlich geschmolzenen Partien kaum hindurch lässt; es entsteht nur eine Kruste von geschmolzenem Oxyd, die sich nach dem Erkalten ohne viel Schwierigkeit von den ungeschmolzenen Teilen loslösen lässt. Günstiger verhielt sich das rohe Material, doch konnte auch mit diesem kein blasenfreier Schmelzfluss erzielt werden; immerhin gelang es, dasselbe mehreremale in Form geschmolzener Tropfen abzusondern. Günstigere Resultate erzielte ich, nachdem ein kräftigeres bis zu 650 Ampère brauchbares elektrisches Gebläse zur Verwendung kam und die Schmelzversuche in

grösserem Masstabe ausgeführt werden konnten. Die Lichtwirkungen des grossen Gebläses sind so stark, dass man zur Vermeidung von Augenentzündungen unbedingt mit sehr dunklen Gläsern arbeiten muss; auf der Haut ruft die starke Lichtwirkung ähnliche Hautentzündungen hervor, wie sie durch grelles Sonnenlicht erzeugt werden.

Das Gebläse wurde bis zu 500 Ampère beansprucht; als Vorschaltwiderstand diente ein Wasserwiderstand wie er von F. Haber und R. Geipert [1]) beschrieben ist. Mit Hilfe der so erzielten Temperatur gelang es, das rohe Oxyd ohne viel Schwierigkeit in grösserer Menge zusammenzuschmelzen, sodass ich schliesslich ca. 50 gr. des geschmolzenen Oxyds zur weiteren Untersuchung zur Verfügung hatte. Weit schwieriger war das Schmelzen der aus reinem Zirkonoxyd hergestellten Stifte, da das äusserlich geschmolzene Oxyd eine fast absolut wärmeundurchlässige Schicht bildet. Ich konnte nur dadurch grössere, vollkommen geschmolzene Stücke erhalten, dass ich die Stifte sehr dünn herstellte und dann die vier Seiten nacheinander der Wirkung des Lichtbogens aussetzte. Nachdem ich so ca. 10 gr. des reinen Oxyds in vollkommen geschmolzener Form erhalten hatte, beschloss ich diese Schmelzversuche, da mir die angegebene Menge zu den notwendigen Untersuchungen genügte. Das rohe geschmolzene Oxyd war von rötlichgrauer Farbe und war in seinem Aeusseren den natürlichen Zirkonglasköpfen auffallend ähnlich. Das reine Material war schön weiss gefärbt mit einem matten Fettglanz ähnlich einer weissen Emaille.

2. Schmelzversuche mit Hilfe von Gasgemischen. Wenn auch die Wahrscheinlickeit, mit Hilfe irgend einer Gasflamme das Zirkonoxyd zum Schmelzen zu bringen, eine sehr geringe war, so wollte ich das doch nicht unversucht lassen.

Eine Leuchtgas-Sauerstoffflamme konnte ebenso wenig wie eine Wasserstoff-Sauerstoffflamme ein Schmelzen des rohen oder reinen Zirkonoxyds bewirken.

[1]) Zeitschr. für Elektrochem. 1903. S. 4.

Mit Hilfe einer Acetylen-Knallgasflamme, welcher der Sauerstoff unter einem Druck von 3—4 Atmosphären zugeführt wurde, gelang es, das rohe Zirkonoxyd deutlich anzuschmelzen; das reine Oxyd dagegen konnte nicht zum Schmelzen gebracht werden.

Weit bessere Resultate wurden aber erzielt mit Hilfe eines Blaugas-Sauerstoffgebläses [1]). Bei Anwendung des gewöhnlichen Druckes (18 Lit. Blaugas, 4,5 Lit. Sauerstoff pro Minute) konnte das rohe Oxyd deutlich angeschmolzen werden, während beim reinen Oxyd hierbei keine Veränderung wahrgenommen werden konnte. Um grössere Gasmengen und höheren Druck zu bekommen, verzichtete ich an der Sauerstoff- wie an der Blaugasbombe auf das Reduzierventil und liess beide Gase unter 6 bezw. 10 Atmosphären Druck direkt in den Brenner eintreten. Dabei gelang es, das rohe Zirkonoxyd vollkommen zu schmelzen. Das reine Oxyd war auch jetzt nur äusserlich wenig angeschmolzen.

3. Untersuchung von geschmolzenem Zirkonoxyd. Von den Eigenschaften des geschmolzenen Oxyds schien mir vor allem das spezifische Gewicht und der Ausdehnungskoeffizient von Interesse, letzterer besonders im Vergleich mit dem auffallend geringen Ausdehnungskoeffizienten von geschmolzenem Quarz, wie er von Le Chatelier [2]) ermittelt wurde. Die grosse Aehnlichkeit des Siliciumdioxyd mit Zirkonoxyd liess erwarten, dass auch dieses einen sehr geringen Ausdehnungskoeffizienten habe; durch sein Verhalten beim starken Erhitzen und darauffolgenden plötzlichen Abkühlen schien das als höchst wahrscheinlich. Leider war das geschmolzene Material nicht frei von Blasen, sodass die Anwendung der von Le Chatelier und Coupeau [3]) angegebenen Methode der Längenausdehnungs-Vergleichung unmöglich war. Es musste deshalb zur Anwendung der

[1]) Fabrikat der Blaugasfabrik vorm. Riedinger und Blau, Augsburg-Oberhausen.

[2]) Compt. rend. 130. S. 1703.

[3]) Bull. de la Soc. d'Encouragement 5. Serie, Bd. III. S. 1274.

volumetrischen Methode gegriffen werden, die natürlich bei den geringen Ausdehnungen und dadurch bedingten Gewichtsdifferenzen der Le Chatelier'schen Methode an Genauigkeit kaum gleichkommt.

a) Spezifisches Gewicht. Das spezifische Gewicht der geschmolzenen Oxyde wurde wieder mit Hilfe des Muthmann'schen Pyknometers ermittelt.

α) Rohes Oxyd:

	I	II.	III.
Pyknometer leer: . . .	10,8772 gr.	10,8772 gr.	10,8772 gr.
„ + ZrO_2 .	17,7870 „	14,8454 „	14,5282 „
Angewandtes ZrO_2 . .	6,9098 „	3,9682 „	3,6510 „
Pykn. + ZrO_2 + H_2O .	26,4084 „	24,0587 „	23,8105 „
Vol. d. Pykonometers .	10,0223 cm^3	10,0223 cm^3	10,0223 cm^3
Temperatur	15° C.	14,5° C.	13° C.
Daraus spez. Gew. ber. auf den luftleeren Raum:	4,9591 gr.	4,9498 gr.	4,9569 gr.

Mittelwert s = 4,9553 bei 14° C

β) Reines Oxyd:

	I.	II.
Pyknometer leer: . . .	15,1166 gr.	15,1166 gr.
„ + ZrO_2 . .	22,5072 „	22,3727 „
Angewandtes ZrO_2 . .	7,3906 „	7,2561 „
Pykn. + ZrO_2 + H_2O .	41,9808 „	41,8487 „
Vol. d Pyknometers . .	20,7652 cm^3	20,7652 cm^3
Temperatur	15° C.	15° C.
Daraus spez. Gew. ber. auf den luftleeren Raum:	5,7974	5,7025

Mittelwert s = 5,75 bei 15° C.

Das spezifische Gewicht der angewandten ungeschmolzenen Oxyde betrug:

a) reines Oxyd = 5,4824 bei 18,5°
b) rohes Oxyd = 4,9695 bei 17,5°.

Von den gefundenen Werten liegen also die für reines Oxyd sehr hoch, während die für das mineralische Produkt überraschend niedrig sind.

b) Ausdehnungskoeffizient. Zur Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten auf volumetrischem Wege

konnten natürlich nur verhältnismässig geringe Temperaturintervalle in Betracht kommen, da mit Flüssigkeiten gearbeitet werden musste.

Zuerst benutzte ich als solche reines Paraffinöl; nachdem mit Hilfe von Quecksilber der Ausdehnungskoeffizient des Pyknometers bestimmt war von 12—200°, wurde über dieselbe Temperaturdifferenz der Ausdehnungskoeffizient des Oeles bestimmt und dann der des reinen Zirkonoxyds. Diese letzte Bestimmung ergab den Wert 0,0000274, einen Wert, wie er für ein schlechtes Glas zutrifft, der also für ZrO_2 sicher nicht der richtige sein konnte. Bei näherer Untersuchung zeigte sich, dass das Oel bei mehrmaligem Gebrauch seine Ausdehnung ändert; es ist das darauf zurückzuführen, dass wir es im Paraffinöl nicht mit einem einheitlichen Körper zu tun haben; die leichter siedenden Bestandteile dampfen weg und so verändert sich das spezifische Gewicht des Oeles und damit sein Ausdehnungskoeffizient.

Ich wollte nun das Oel durch Quecksilber ersetzen, doch boten sich bei der Ausführung der Bestimmungen mit Quecksilber wegen des hohen spezifischen Gewichts desselben grosse Schwierigkeiten, weil das geschmolzene Zirkonoxyd darauf schwimmt. Ich gedachte diesem Mangel durch Anwendung eines zu dem Zwecke eigens konstruierten Vakuumpyknometers abzuhelfen; doch gelang es einmal nicht ein absolutes Vakuum herzustellen, sodass das aufsteigende Quecksilber keine Luftblase im Pyknometer liess und ausserdem konnte auch nie die ganze Kapillare vom Pyknometer zum Vakuumhahn mit Quecksilber angefüllt werden.

Schliesslich fand ich im wasserfreien Glycerin ein Material, das sich für meinen Zweck recht gut eignete, wenn auch seine Verwendung vielerlei Vorsichtsmassregeln notwendig macht; so muss das Glycerin immer durch eine mit frischem Natronkalk beschickte Röhre gegen Luft abgeschlossen werden. Das Pyknometer darf nicht im Wägeraum bezw. im Wagekasten abgekühlt werden, wenn es mit Glycerin angefüllt ist, sondern muss im Exsikkator

seine Temperatur ausgleichen. Nach dem Erhitzen des Pyknometers im Glycerinbad muss die Kapillare desselben sofort durch ein kleines Natronkalkrohr von der Feuchtigkeit der Luft abgeschlossen werden, damit es kein Wasser anzieht. Der Ausdehnungskoeffizient des Pyknometers wurde zu 0,00001463 mittels Quecksilber auf folgende Weise ermittelt:

Pyknometer leer:	15,1166 gr.
„ + Quecksilber	297,0878 „
Dabei Temperatur	12,5° C.
Pyknometer + Quecksilber	288,5662 gr.
Dabei Temperatur	200° C
Volumen des Pyknometers	20,7652 cm^3
Kub. Ausdehnungskoeffizient von Quecksilber über 0—200° C.	0,00018093
Spezifisches Gewicht von Quecksilber. . . bei 12,5°	13,5647
„ 200°	13,1150
Volumenvergrösserung des Quecksilbers . . bis 200°	0,794439 cm^3
	= 9,2387 gr.
Gefundene Gewichtsabnahme	8,4916 „
Gewichtsdifferenz durch Pyknometerausdehnung	0,7471 „
Also Ausdehnungskoeffizient des Pyknometers	= 0,00001463

Nun konnte das spezifische Gewicht bezw. der Ausdehnungskoeffizient des Glycerins bestimmt werden.

Spezifisches Gewicht bei 20°

Angewandtes Glycerin	26,1496 gr.
Volumen des Pyknometers	20,7652 cm^3
Spez. Gew.	= 1,2593

Spezifisches Gewicht bei 210°: Das vorher gefüllte Pyknometer wurde in ein Glycerinbad gesetzt und auf 210° erhitzt; nachdem 10 Minuten lang konstante Temperatur gehalten war, wurde es rasch herausgenommen und unter den angegebenen Vorsichtsmassregeln erkalten lassen.

Gewicht des Glycerins bei 210° 23,0260 gr.
Daraus Spez. Gew. = 1,1058

Ausdehnungskoeffizient von Glycerin:

Spez. Vol. des Glycerins bei 210° = 0,9043
„ „ „ „ „ 20° = 0,7941
Ausdehnungskoeffizient = 0,00058

Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem von Emo [1]) zu 0,0005342 über 0—100° angegebenen Werte überein.

Nach diesen vorbereitenden Bestimmungen, zu denen die physikalischen Konstanten, soweit sie nicht neu ermittelt wurden, den Tabellen von Börnstein & Landolt entnommen sind, konnte zur Ermittelung der Ausdehnungskoeffizienten von geschmolzenem Zirkonoxyd geschrittten werden.

α) Rohes Oxyd.

	I.	II.	III.
Angew. ZrO_2	8,6521 gr.	7,4408 gr.	9,0587 gr.
Glycerin	23,9508 „	24,2250 „	23,8308 „
Dabei Temperatur . . .	20°	23°	21°
Glycerin	21,0917 „	21,3586 „	20,9952 „
Dabei Temperatur . . .	210°	210°	210°
Ausdehnungskoefffzient des Pyknometers . . .	$0{,}_{4}1463$	$0{,}_{4}1463$	$0{,}_{4}1463$
Ausdehnungskoeffizient des Glycerins	$0{,}_{3}58$	$0{,}_{3}58$	$0{,}_{3}48$
Spez. Gew. des Glycerins	1,2592	1,2575	1,2587
„ „ b. 210° . .	1,1058	1,1058	1,1058
Vol. des Pykn. b. 20° .	20,7653 cm^3	20,7653 cm^3	20,7653 cm^3
„ „ „ „ 210° .	20,8229 „	20,8229 „	20,8229 „
„ „ Glycer. b. 20° .	19,0191 „	19,2644 „	18,9325 „
„ „ „ „ 210° .	19,0737 „	19,3151 „	18 9864 „
„ „ ZrO_2	1,7462 „	1,5009 „	1,8328 „
„ „ „ b. 210° .	1,7492 „	1,5078 „	1,8365 „
Daraus Ausdehnungskoeffizient von ZrO_2 über 20—210°	$0{,}_{5}903$	$0{,}_{4}247$	$0{,}_{4}1068$

Mittelwert aus I und III γ = 0,000009855.

[1]) Ber. d. Chem. Ges. 16. S. 1857 (1883).

β) Reines Oxyd.

	I.	II.
Angew. ZrO_2	7,1021 gr.	6,9872 gr.
Glycerin	24,5182 „	24,5708 „
Dabei Temperatur . . .	22°	20°
Glycerin	21,6130 „	21,6388 „
Dabei Temperatur . . .	210°	210°
Ausdehnungskoeffizient des Pyknometers . . .	$0{,}_{4}1463$	$0{,}_{4}1463$
Ausdehnungskoeffizient des Glycerins	$0{,}_{3}58$	$0{,}_{3}58$
Spez. Gew. des Glycerins	1,2581	1,2593
„ „ „ „ b. 210°	1,1058	1,1058
Vol. des Pyknometers .	20,7653 cm^3	20,7653 cm^3
„ „ „ b. 210°	20,8229 „	20,8229 „
„ „ Glycerins . .	19,4883 „	19,5113 „
„ „ „ b. 210°	19,5451 „	19,5685 „
„ „ ZrO_2	1,2770 „	1,2540 „
„ „ „ b. 210° .	1,2778 „	1,2544 „
Daraus Ausdehnungskoeffizient von ZrO_2 über 20—210°	$0{,}_{5}333$	$0{,}_{5}168$

Mittelwert $\gamma = 0{,}00000251$.

Dass der Ausdehnungskoeffizient des rohen Oxyds wesentlich höher sein würde als der des reinen, war vorauszusehen. Immerhin ist derselbe aber noch weit geringer als der von gewöhnlichen Glassorten, der ungefähr 0,00002 beträgt.

Aus dem kubischen Ausdehnungskoeffizienten des reinen Oxyds ergibt sich dessen linearer α zu $0{,}0000025 : 3 = 0{,}00000084$ ein Wert, der dem von Le Chatelier für geschmolzenen Quarz zu 0,0000007 ermittelten äusserst nahe kommt, sodass zum mindesten an der Gleichwertigkeit vom Zirkonoxyd mit Quarz in Bezug auf seine Unempfindlichkeit gegen Temperaturschwankungen nicht mehr gezweifelt werden kann, eine Bestätigung der früher geäusserten Ansicht, dass Gegenstände aus geschmolzenem Zirkonoxyd bei plötzlichem starkem Abkühlen oder Erhitzen den Quarzgefässen in ihrer Haltbarkeit nicht nachstehen. Dabei haben solche Gefässe noch den Vorzug vor Quarz, dass sie von Säuren und Laugen kaum angreifbar sind.

Inhaltsangabe.

I. Allgemeines.

1. Vorkommen des Zirkonoxyds 1
2. Eigenschaften des Zirkonoxyds 4

II. Reinigung und Aufschliessung von Zirkonoxyd.

1. Ausgangsmaterial 8
2. Reinigungsmethoden
   a) mit Salzsäure 11
   b) mit Schwefelsäure 12
   c) mit Teeröl 12
   d) mit Natriumsulfat und Kohle 13
3. Aufschliessungsmethoden
   a) Alkalische Schmelzmittel 16
   b) Anwendung von Fluoriden und Bifluoriden . . 19
   c) Anwendung von Bisulfaten 24
   d) Verwendung des elektrischen Stromes 26

III. Verwendung 29

IV. Schmelzversuche mit Zirkonoxyd und Untersuchung des geschmolzenen Oxyds.

1. Schmelzversuche mit Hilfe von Elektrizität
   a) durch Widerstandheizung 37
   b) im elektrischen Lichtbogen 39
2. Schmelzversuche mit Hilfe von Gasgemischen . . 42
3. Untersuchungen von geschmolzenem Zirkonoxyd . 43
   a) Spezifisches Gewicht 44
   b) Ausdehnungskoeffizient 44